



Etude et modification des propriétés du poly(butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable

Floriane Freyermouth

► To cite this version:

Floriane Freyermouth. Etude et modification des propriétés du poly(butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. <NNT : 2014ISAL0009>. <tel-01135306>

HAL Id: tel-01135306

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01135306>

Submitted on 25 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Etude et modification des propriétés du poly(butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Formation doctorale : Matériaux polymères
École doctorale : Matériaux de Lyon

Par

Floriane FREYERMOUTH

Ingénieur de l'Ecole Supérieure de Chimie, Physique et Electronique de Lyon

Soutenue le 13 janvier 2014 devant la Commission d'examen

Jury MM.

L.AVEROUS	Professeur, Université de Starsbourg	Rapporteur
G.CAMINO	Professeur, Ecole Polytechnique de Turin	Rapporteur
F.FENOUILLOT	Maître de conférences, INSA de Lyon	Directrice de thèse
A.ROUSSEAU	Chargé de recherches, INSA de Lyon	Co-directeur de thèse
A.CHARBONNEAUX	Ingénieur, Albéa	Invitée

Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR5223

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Insa : M. LAGARDE	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Principales abréviations

CaCO ₃	Carbonate de calcium
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CHCl ₃	Chloroforme
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
ΔH_f	Enthalpie de fusion
DGEBA	Diglycidylether du bisphénol A
DMA	Analyse mécanique dynamique
DP _n	Degré de polymérisation
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ECY	3,4-époxy cyclohexylmethyl-3,4-époxy cyclohexyl carboxylate
HFIP	Hexafluoro-isopropanol
I _p	Indice de polydispersité
MEB	Microscopie électronique à balayage
M _n	Masse molaire moyenne en nombre
M _w	Masse molaire moyenne en masse
η_{red}	Viscosité réduite
[η]	Viscosité intrinsèque
PBA	Poly(butylène adipate)
PBS	Poly(butylène succinate)
PBT	Poly(butylène téréphtalate)
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PLA	Poly(acide lactique)
PP	Polypropylène
PP-g-MA	Polypropylène greffé anhydride maléique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
TEM	Microscopie électronique à transmission
T _c	Température de cristallisation
T _f	Température de fusion
T _g	Température de transition vitreuse
THF	Tetrahydrofurane
χ_c	Taux de cristallinité

Sommaire général

Introduction générale	11
<hr/>	
Chapitre 1 - Etude bibliographique sur le poly(butylène succinate)	15
<hr/>	
I. Introduction	18
II. Les bioplastiques : vers l'utilisation de matériaux « verts »	18
1. Marché des thermoplastiques	18
2. Développement de matériaux « verts »	19
3. Compétition bioplastiques / ressources alimentaires	20
III. Le poly(butylène succinate)	21
1. Monomères utilisés	21
a. Acide succinique	21
b. 1,4-butanediol	25
2. Principales voies de synthèses du PBS	26
a. Polycondensation directe	27
b. Polycondensation par transestérification	29
c. Polycondensation directe et allongement de chaînes	30
d. Synthèse du PBS catalysée par une lipase	30
3. Propriétés du PBS	31
a. Structures cristallines	31
b. Propriétés thermiques	34
c. Propriétés mécaniques	37
d. Propriétés barrières	38
IV. Dégradation hydrolytique des polyesters	39
1. Mécanisme de dégradation par hydrolyse	39
2. Conséquences sur les grandeurs caractéristiques	41
3. Paramètres influençant la dégradation	44
a. Paramètres environnementaux	44
b. Propriétés du matériau	45
c. Conditions de synthèse : cas du catalyseur	54
V. Conclusion du chapitre 1	56
Références bibliographiques	57

I.	Introduction	68
II.	Etude expérimentale du vieillissement hydrolytique du PBS	68
1.	Polymères et facteurs d'hydrolyse étudiés.....	68
a.	Polymères étudiés.....	68
b.	Etude préliminaire.....	69
c.	Procédure de vieillissement	70
2.	Evaluation de la dégradation des polymères dans les différentes conditions de stockage	71
a.	Evolution des fins de chaînes	72
b.	Evolution de la cristallinité et des propriétés thermiques.....	75
c.	Caractérisation de la dégradation en surface par microscopie électronique à balayage.....	77
3.	Evolution de la masse molaire	78
a.	Suivi de la viscosité réduite	78
b.	Masse molaire moyenne en nombre des PBS en vieillissement.....	80
4.	Etude des oligomères du PBS.....	87
5.	Impact sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques	94
6.	Rôle du catalyseur dans la dégradation	97
a.	Elimination du catalyseur.....	97
b.	Neutralisation du catalyseur	98
III.	Conclusion du chapitre 2.....	100
	Références bibliographiques.....	101

I.	Introduction	106
II.	Synthèse de copolymères	106
1.	Copolymères statistiques à caractère hydrophobe	107
a.	Copolymères à chaîne alkyle latérale.....	107
i.	Matériaux utilisés.....	107
ii.	Synthèse	108
iii.	Caractérisations	109
iv.	Etude de la dégradation hydrolytique	114
b.	Copolymères possédant un motif téréphtalique	118
i.	Matériaux utilisés.....	118
ii.	Synthèse	118
iii.	Caractérisations	121
iv.	Etude de la dégradation hydrolytique	124
c.	Copolymère avec le poly(diméthyl siloxane) α,ω -dihydrodioxylé.....	127
i.	Matériaux utilisés.....	127
ii.	Synthèse	127
iii.	Caractérisations	128
iv.	Etude de la dégradation hydrolytique	130

2.	Modification par des polyoléfinés	132
a.	Matériaux utilisés.....	132
b.	Mise en œuvre	133
c.	Dégradation hydrolytique	134
3.	Conclusion.....	135
III.	Blocage des fins de chaînes acide	136
1.	Utilisation d'un monoépoxy.....	137
2.	Utilisation de bloqueurs de chaînes multifonctionnels	139
a.	Mise en œuvre des matériaux	139
i.	Utilisation du Joncryl en extrudeuse.....	139
ii.	Utilisation de diépoxy en réacteur de synthèse	141
b.	Caractérisations	143
c.	Etude de la dégradation hydrolytique	149
3.	Conclusion.....	151
IV.	Conclusion du chapitre 3.....	152
	Références bibliographiques.....	153

Chapitre 4 - Modifications du poly(butylène succinate) par voie mélange	157
---	-----

I.	Introduction	160
II.	Mélanges par incorporation de charges	161
1.	Matériaux étudiés et paramètres expérimentaux utilisés.....	161
2.	Impact sur les propriétés thermiques.....	162
a.	Analyse thermogravimétrique	162
b.	Analyse calorimétrique différentielle à balayage	164
3.	Morphologie des mélanges avec charges.....	168
4.	Propriétés mécaniques en traction.....	171
5.	Propriétés thermomécaniques	172
6.	Dégradation hydrolytique	174
7.	Conclusion sur les mélanges PBS/CaCO ₃ et PBS/talc	176
III.	Mélanges de polyesters	177
1.	Matériaux utilisés.....	177
2.	Mise en œuvre à l'échelle du laboratoire	177
a.	Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés.....	177
b.	Influence du temps de mélange.....	178
c.	Analyse morphologique	181
d.	Propriétés thermomécaniques	185
e.	Propriétés mécaniques en traction.....	189
3.	Transfert à l'échelle pilote	192
a.	Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés.....	192
b.	Morphologie des mélanges après injection.....	193
c.	Propriétés mécaniques des mélanges	197

4. Etude de la dégradation hydrolytique	200
a. Tests de reprise en eau	200
b. Evolution de la viscosité réduite	202
c. Evolution des propriétés mécaniques en traction	203
5. Conclusion	205
IV. Conclusion du chapitre 4	206
Références bibliographiques	207
 Chapitre 5 - Optimisation des propriétés du poly(butylène succinate)	211
I. Introduction	214
II. Formulation à partir du copolymère statistique à base de Pripol	214
1. Matériaux utilisés et mise en œuvre	214
2. Propriétés des matériaux mis en œuvre	215
a. Viscosité réduite	215
b. Propriétés thermiques	215
c. Propriétés mécaniques	217
d. Etude de la dégradation hydrolytique	217
3. Conclusion du mélange PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO ₃	219
III. Formulation à partir des mélanges PBS/PLA	220
1. Matériaux utilisés et mise en œuvre	220
2. Propriétés des matériaux mis en œuvre	220
a. Viscosité réduite	220
b. Propriétés thermiques	222
c. Propriétés mécaniques	223
d. Etude de la dégradation hydrolytique	223
3. Conclusion sur les mélanges PBS/PLA 75/25 1%Joncryl 5%CaCO ₃	226
IV. Conclusion du chapitre 5	226
 Conclusion générale	227
 Annexe 1 – Techniques expérimentales	235
 Annexe 2 - Relation viscosité en solution - masse molaire pour le poly(butylène succinate)	247
 Annexe 3 – Sélection des charges utilisées	265

Introduction générale

Introduction générale

Dans le contexte de développement durable actuel, accompagné de l'augmentation de la demande et de la production de matériaux plastiques, les enjeux économique et écologique poussent les entreprises à chercher d'autres alternatives aux matériaux utilisés actuellement. Le développement de polymères issus de ressources renouvelables est alors en plein essor. Cependant, les polymères bio-sourcés existants aujourd'hui ne répondent pas toujours à toutes les spécifications des cahiers des charges, notamment en termes de durée de vie des produits et des propriétés mécaniques.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet FUI THALIA (financé par la région Rhône-Alpes et le fond FEDER), qui a pour objectif de répondre aux attentes en matière de développement durable des différents marchés industriels à produits plastiques de grande diffusion. Trois pistes différentes sont abordées dans le projet : la réduction de la quantité de matière utilisée, l'utilisation croissante des matières recyclées et enfin l'utilisation de matériaux d'origine renouvelable devant être moins nocifs pour l'environnement. L'analyse du cycle de vie des matériaux réalisée tout au long des études a permis la validation des gains environnementaux et une étude de validation de l'acceptation des produits par le marché par approche sociétale a également été réalisée. Ce projet réunit les compétences de nombreux industriels, Albéa, RTP, Roquette, Socoplan, Streamline, Mecaplast, IMS Partner, Cotuplas, Millet, Plastiques RG et de trois laboratoires, le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) à l'INSA de Lyon, l'Ecole Supérieure d'Ingénieur de Reims (ESIREims) et l'Institut Polytechnique de Turin. Ce projet est soutenu par les pôles de compétitivité Plastipolis et IAR, ainsi que par la région Rhône-Alpes.

Cette thèse, réalisée à l'IMP à l'INSA de Lyon, s'est concentrée sur la troisième piste d'étude du projet THALIA, portant sur l'utilisation de matériaux biosourcés. La démarche de cette étude s'articule principalement autour du poly(butylène succinate) (PBS), un polyester aliphatique présentant la particularité d'être potentiellement 100% biosourcé et de posséder des propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfines. Néanmoins, deux lacunes principales apparaissent avec l'utilisation de ce matériau, la première étant sa mauvaise stabilité dans le temps, et la seconde ses propriétés mécaniques trop faibles par rapport aux polyoléfines utilisées actuellement, notamment en termes de module d'Young.

Un premier chapitre permet de présenter le PBS, ses monomères, ses méthodes de synthèse mais aussi ses propriétés, qu'il s'agisse de la structure cristalline, des propriétés thermiques, mécaniques ou barrières. Une étude des mécanismes de dégradation hydrolytique et des conséquences engendrées sur les propriétés des polyesters a également été développée.

Le caractère biodégradable du PBS peut être un avantage supplémentaire pour les enjeux environnementaux existants à l'heure actuelle. Cependant, une dégradation du polymère trop rapide n'est pas toujours en adéquation avec l'application et la durée de vie souhaitées du matériau. Le chapitre 2 porte sur l'étude de la dégradation hydrolytique du PBS, les différents facteurs entrant en jeu ainsi que les conséquences sur les grandeurs caractéristiques et les propriétés mécaniques.

Dans l'objectif de limiter la dégradation hydrolytique du PBS afin de mieux contrôler la durée de vie des matériaux, des modifications ont été envisagées dans le chapitre 3. Ce chapitre s'intéresse aux modifications chimiques du PBS, par la synthèse de copolymères permettant d'augmenter le caractère hydrophobe et le blocage des fins de chaînes acide par des composés possédant des fonctions époxy.

Le chapitre 4 concerne les modifications apportées au PBS par voie mélange, dans l'optique principale d'améliorer les propriétés mécaniques. Des mélanges par incorporation de charges et des mélanges de polyesters ont pu être étudiés. Une attention particulière a été donnée à l'influence de ces modifications sur la dégradation hydrolytique.

Enfin, le chapitre 5 est consacré à l'optimisation des formulations, à partir des résultats des chapitres 3 et 4, en effectuant des combinaisons entre les éléments les plus efficaces. Deux formulations optimales sont testées dans ce chapitre, en combinant les modifications chimiques et par voie mélange du PBS.

Chapitre 1

Etude bibliographique sur le poly(butylène succinate)

Sommaire

I.	Introduction.....	18
II.	Les bioplastiques : vers l'utilisation de matériaux « verts ».....	18
1.	Marché des thermoplastiques	18
2.	Développement de matériaux « verts ».....	19
3.	Compétition bioplastiques / ressources alimentaires.....	20
III.	Le poly(butylène succinate).....	21
1.	Monomères utilisés	21
a.	Acide succinique	21
b.	1,4-butanediol	25
2.	Principales voies de synthèses du PBS	26
a.	Polycondensation directe.....	27
b.	Polycondensation par transestérification	29
c.	Polycondensation directe et allongement de chaînes	30
d.	Synthèse du PBS catalysée par une lipase.....	30
3.	Propriétés du PBS	31
a.	Structures cristallines	31
b.	Propriétés thermiques.....	34
c.	Propriétés mécaniques.....	37
d.	Propriétés barrières.....	38
IV.	Dégradation hydrolytique des polyesters	39
1.	Mécanisme de dégradation par hydrolyse.....	39
2.	Conséquences sur les grandeurs caractéristiques	41
3.	Paramètres influençant la dégradation.....	44
a.	Paramètres environnementaux.....	44
b.	Propriétés du matériau	45
c.	Conditions de synthèse : cas du catalyseur	54
V.	Conclusion du chapitre 1	56
	Références bibliographiques	57

I. Introduction

Le poly(butylène succinate) (PBS) est un des polymères potentiellement biosourcé à 100%, obtenu à partir d'acide succinique et de 1,4-butanediol. Cependant, il peut présenter des défaillances à moyen ou long terme, en fonction des conditions environnementales. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de ce polyester. La seconde partie résume les données de la littérature concernant la dégradation hydrolytique des polyesters, en essayant de développer plus particulièrement celle du PBS, même si ce polyester a été le sujet de peu d'études.

II. Les bioplastiques : vers l'utilisation de matériaux « verts »

1. Marché des thermoplastiques

L'industrie des matières plastiques représente un volet majeur du secteur industriel de la chimie, sans cesse en augmentation avec une production de 280 millions de tonnes en 2011. Les marchés se déplacent de plus en plus vers l'Asie, où les taux de croissance sont supérieurs à la moyenne. Le secteur de l'emballage représente une part essentielle de 39,4% de la consommation européenne de plastique, celle-ci atteignant 47 millions de tonnes en 2011 (Figure 1).

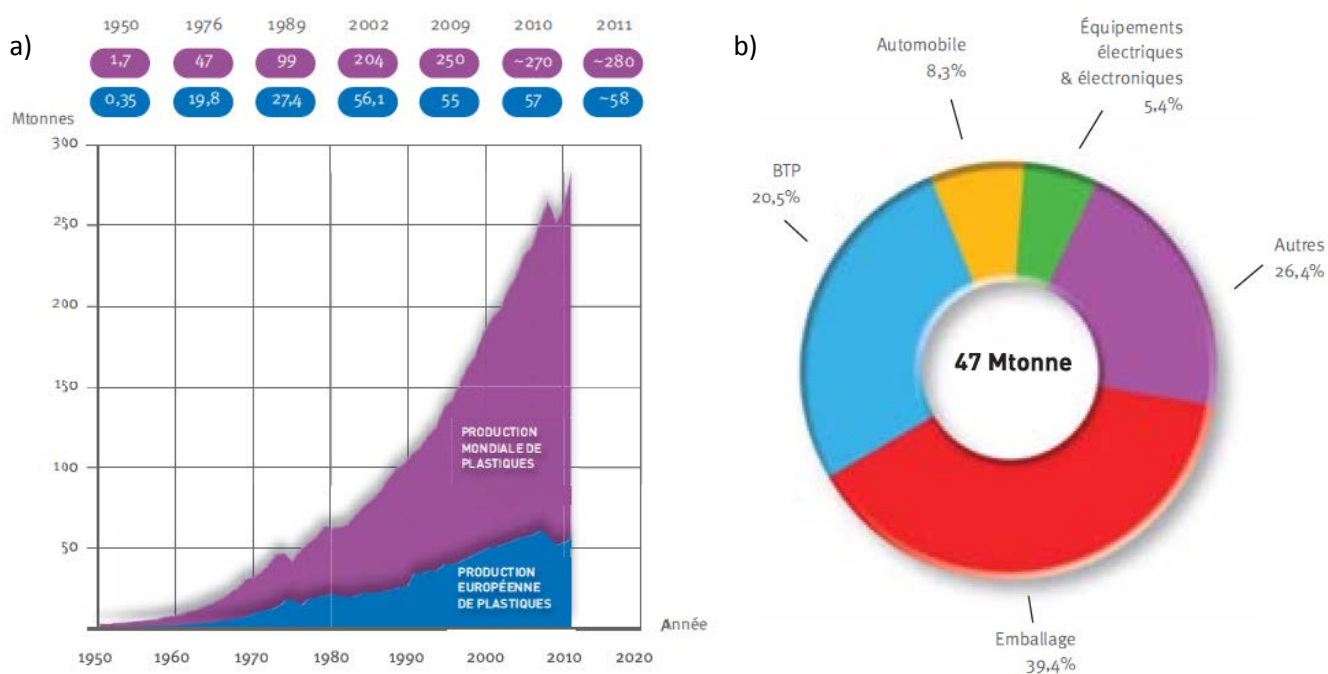


Figure 1 a) Evolution des productions mondiales et européennes de plastiques jusqu'à 2011
b) Répartition de l'utilisation des plastiques par secteur d'application [1]

2. Développement de matériaux « verts »

Depuis les dernières décennies, le développement de matériaux performants dits « verts » issus de ressources renouvelables et/ou présentant des propriétés de biodégradation a vu le jour [2]. D'un point de vue économique, la diminution des ressources fossiles accompagnée d'une augmentation des prix du pétrole ont conduit à s'intéresser à des matériaux issus de bio-ressources. De plus, d'un point de vue écologique, le développement de matériaux biodégradables permettrait de limiter l'utilisation des matériaux plastiques nuisant fortement à l'environnement du fait de leur durabilité et du recyclage coûteux des déchets.

La production mondiale de bioplastiques en 2011 dépassait 1 million de tonnes, soit 0,35% du total. Suite aux efforts réalisés depuis le début des années 1990 pour industrialiser à grande échelle ces nouveaux matériaux, leur production à l'échelle industrielle est aujourd'hui atteinte et les prévisions de production montrent une évolution importante qui devrait atteindre presque 6 millions de tonnes par an en 2016.

La Figure 2 montre la répartition des bioplastiques produits dans le monde en 2011. La plus importante production concerne les plastiques issus de ressources renouvelables mais non biodégradables, tels que le polyéthylène (PE) et le poly(éthylène téréphtalate) (PET) qui constituent plus de 56% de la production mondiale de bioplastiques. Selon les statistiques, la production de « bio-PET » devrait continuer à s'accroître pour atteindre une production de 4,6 millions de tonnes en 2016, soit 80% de la production totale de bioplastiques.

Cependant, d'autres bioplastiques qui possèdent des propriétés de biodégradabilité se développent également fortement, comme c'est le cas du poly(acide lactique) (PLA) et du poly(hydroxy alcanoate) (PHA).

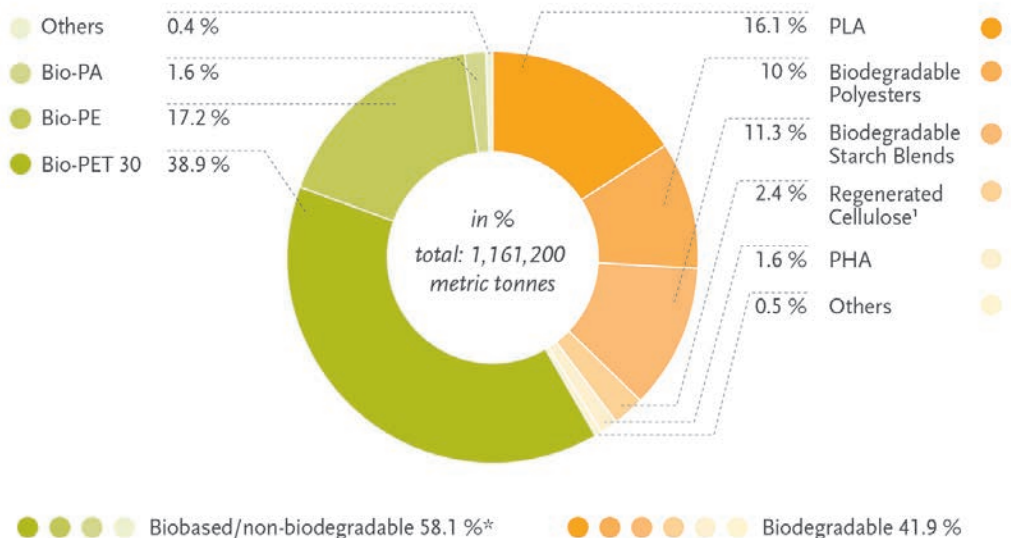


Figure 2 Production mondiale de bioplastiques en 2011 [3]

3. Compétition bioplastiques / ressources alimentaires

La polémique développée autour du sujet des bioplastiques concernait l'utilisation de plantes destinées à l'alimentaire alors que des populations manquent encore actuellement de ressources. La Figure 3 traduit la répartition de l'utilisation des espaces agricoles pour les différentes applications. Les bioplastiques représentent uniquement 0,006% de l'aire agricole mondiale, estimée à 5 milliards d'hectares, et peuvent être comparés à une tomate cerise à côté de la tour Eiffel. Le rapport de l'association européenne des bioplastiques semble montrer que les problèmes de famine qui résident dans le monde ne sont aucunement liés à l'utilisation de ressources alimentaires pour les bioplastiques mais plutôt à des problèmes de distribution, de logistique et financiers [3].

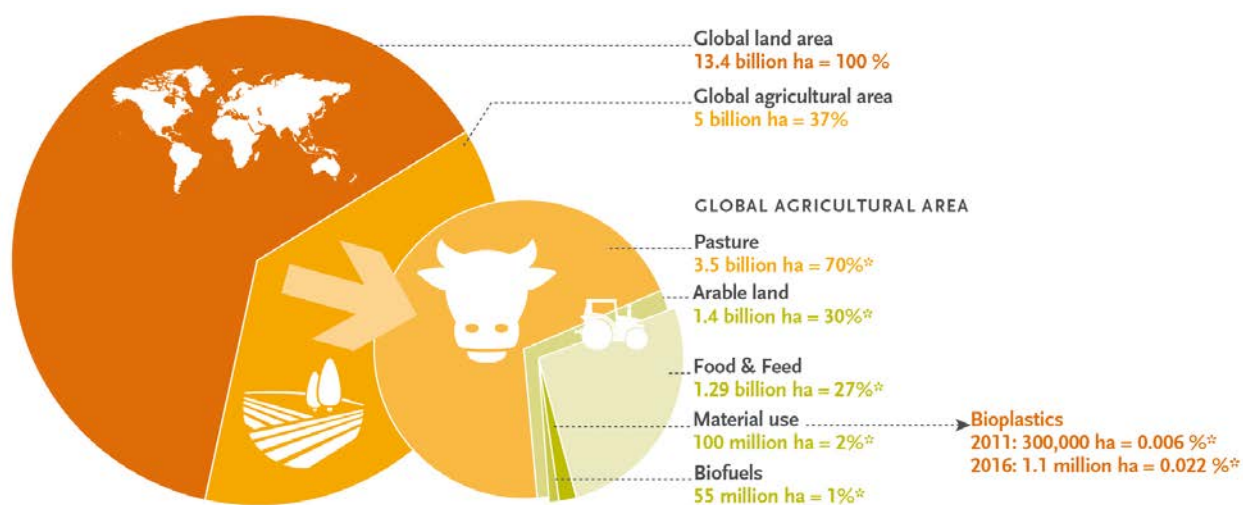


Figure 3 Utilisation des terres pour les bioplastiques en 2011 et les prévisions en 2016 [3]

De plus, de nouvelles générations de matériaux biosourcés issus de matières non comestibles commencent à voir le jour, notamment l'utilisation de matières lignocellulosiques issues de déchets agricoles. Des efforts sont également faits pour le développement de technologies de production à partir d'algues.

III. Le poly(butylène succinate)

1. Monomères utilisés

Le poly(butylène succinate), ou PBS, est un polymère produit actuellement majoritairement à partir de monomères pétrosourcés mais qui présente l'avantage d'être potentiellement 100% biosourcé. Ce polyester est synthétisé à partir de deux monomères, l'acide succinique et le 1,4-butanediol.

a. Acide succinique

L'acide succinique, connu également sous le nom d'acide butane-1,4-dioïque ou ambre jaune, apparaît comme une véritable plateforme chimique, permettant de synthétiser de nombreux monomères utilisés dans une grande variété de dérivés comme le montre la Figure 4. Les dérivés de l'acide succinique représentent un marché potentiel estimé à 270 kt/an [4] et font de l'acide succinique l'objet de nombreuses recherches.

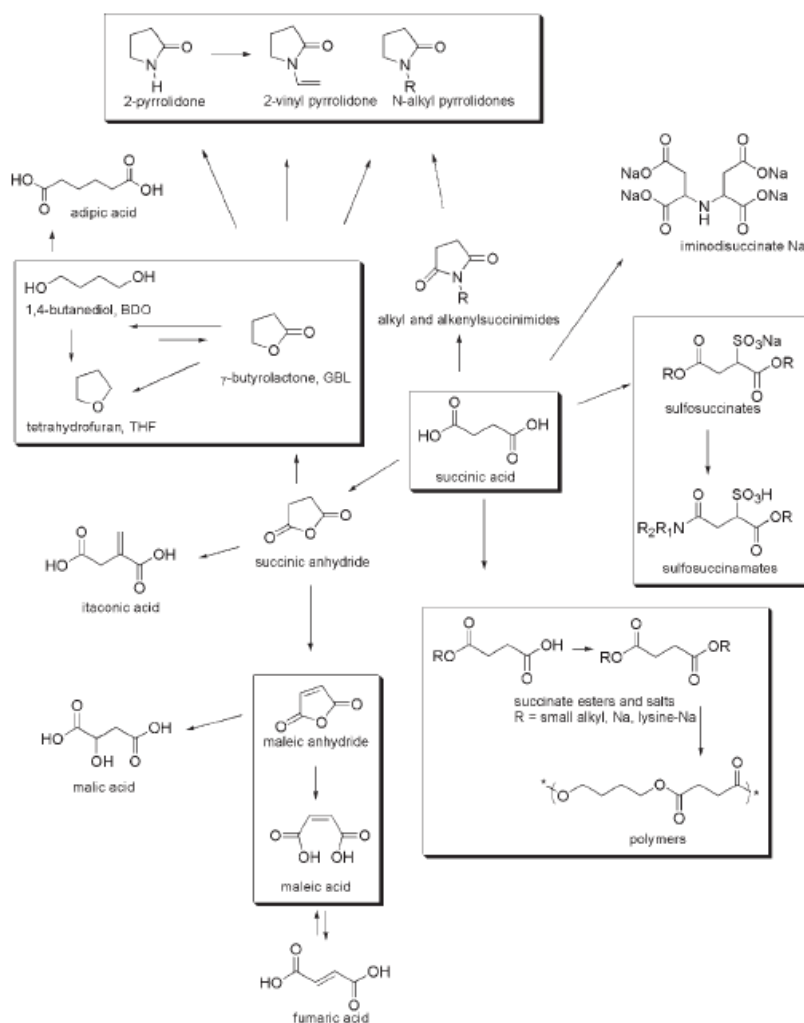


Figure 4 Produits issus de l'acide succinique [5]

❖ Voie pétrochimique

La voie pétrochimique est encore actuellement la plus employée industriellement. Différentes méthodes permettent de produire l'acide succinique à partir de différentes fractions de Naphta (C_2 , C_4 , C_5 et C_6) mais les plus utilisées sont les méthodes à partir de l'anhydride maléique, l'acide maléique ou l'acide fumarique, composés issus de la fraction C_4 [6].

L'anhydride maléique permet de produire de l'acide succinique par synthèse électrochimique dans une membrane bipolaire ou une cellule non-membranaire. Ce procédé conduit à des rendements élevés avec une grande pureté de produit, tout en conservant de faibles coûts de production et conduisant à très peu voire pas de déchets.

L'acide succinique peut également être produit par hydrogénation catalytique de solutions aqueuses d'acide maléique ou fumarique en présence de catalyseurs métalliques tels que le palladium, le rhodium ou le ruthénium.

❖ Acide succinique biosourcé

Lors de la dernière décennie, de nombreux auteurs ont mis l'accent sur l'importance de la synthèse d'acide succinique issu de ressources renouvelables afin de diminuer la dépendance aux ressources fossiles et par conséquent réduire le prix de ce produit [5, 7-12]. La production d'acide succinique par fermentation présente l'avantage d'être réalisée dans des conditions plus douces que par la voie pétrochimique.

L'acide succinique est un métabolite issu du cycle de Krebs (appelé également cycle des acides tricarboxyliques ou cycle de l'acide citrique) et un des produits finaux de la fermentation du métabolisme anaérobie. Le dioxyde de carbone (CO_2) est nécessaire aux microorganismes pour produire l'acide succinique, constituant un avantage important de cette méthode. Le glucose est en général utilisé comme substrat principal du cycle de Krebs et produit le pyruvate après glycolyse, qui à son tour est carboxylé avec le dioxyde de carbone pour produire l'oxaloacétate. Ce dernier est ensuite transformé en différents intermédiaires tels que le citrate, le succinate, le fumarate ou le malate avant d'être restitué, comme le montre la Figure 5.

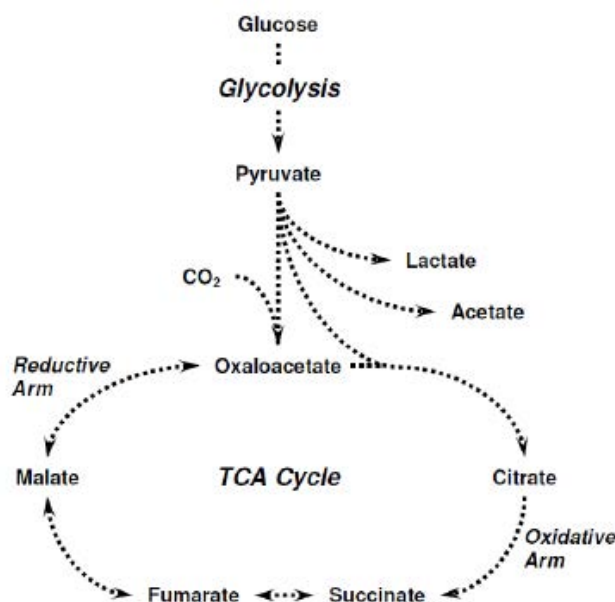


Figure 5 Cycle des acides tricarboxyliques ou cycle de Krebs [13]

De nombreux microorganismes produisant l'acide succinique ont pu être isolés, principalement des espèces naturelles issues du rumen de bovins telles que *Ruminococcus*, *Bacteroides*, *Prevotella*, *Succinimonas*, *Succinivibrio*, *Wolinella*, *Cytophaga*, *Propionibacterium* et *Pectinatus*. Les recherches actuelles se concentrent sur des espèces plus productives, des souches bactériennes naturelles telles que *Actinobacillus succinogenes* 130Z, *Anaerobiospirillum succiniciproducens* (produisant avec un rendement de plus de 93% et $1,35 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$) et *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E (plus de 71% et $3,9 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$) ainsi que sur une bactérie recombinée, dont le patrimoine génétique a été modifié, *Escherichia coli* AFP111 et AFP184 (plus de $3 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

L'acide succinique issu de ressources renouvelables pourrait également être synthétisé à partir de furfural, comme l'ont décrit Tachibana *et al.* [12]. La Figure 6 décrit la synthèse de l'acide succinique, suite à l'oxydation du furfural en acide fumarique puis à l'hydrogénation des liaisons insaturées de l'acide fumarique.

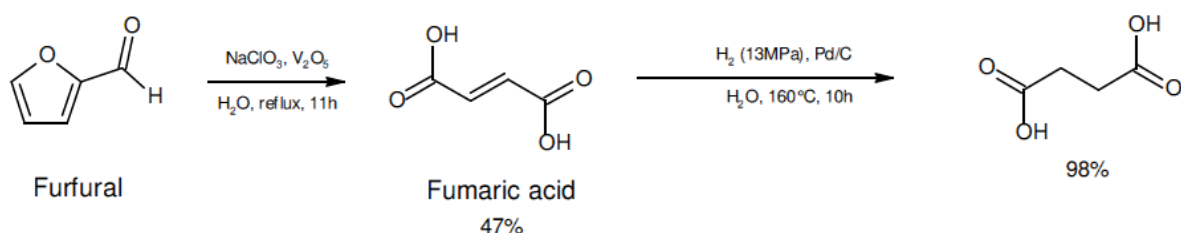


Figure 6 Synthèse de l'acide succinique à partir du Furfural en passant par l'acide fumarique [12]

Même si cette méthode est limitée par son rendement de 47%, elle présente l'avantage d'utiliser des matières premières non comestibles et permet de limiter la polémique présentée précédemment en ne puisant pas dans les ressources alimentaires.

❖ Acteurs de la production d'acide succinique biosourcé

Plusieurs partenariats industriels ont vu le jour dans l'optique d'industrialiser la production d'acide succinique bio-sourcé.

BioAmber, partenariat entre DNP Green Technology (Diversified Natural Products) et ARD (Agro-industrie Recherche et Développement), a été créé en décembre 2008 [14]. L'acide succinique est produit à partir du glucose issu du blé et d'une souche bactérienne *E. Coli*. BioAmber a été la première industrie à produire de l'acide succinique bio-sourcé depuis janvier 2010 à Pomacle en France, et possède actuellement une capacité de production de 30000 tonnes par an.

L'association entre DSM et Roquette, actuellement connue sous le nom de Reverdia, a été créée en 2008 pour développer une voie de synthèse de l'acide succinique basée sur la fermentation de l'amidon par voie enzymatique [15]. Depuis décembre 2012, Reverdia a démarré une usine production à grande échelle à Cassano Spinola en Italie, et devraient atteindre une grande capacité de production dès le début 2014.

BASF et Purac se sont également associés depuis 2009 et devraient débiter la production d'acide succinique sur le site de Montmelo près de Barcelone en Espagne à la fin de l'année 2013, avec une capacité de production de 10000 tonnes par an [16]. Ils prévoient également de mettre en place une seconde installation, dans le but de produire 50000 tonnes par an pour répondre à l'augmentation de la demande attendue dans les prochaines années.

Myriant Technologies a annoncé en juin 2013 le démarrage de leur usine de production à Lake Providence en Louisiane et reste le seul producteur d'acide succinique biosourcé à grande échelle d'Amérique du Nord [17].

b. 1,4-butanediol

Le 1,4-butanediol est le second monomère nécessaire à la synthèse du PBS, qui peut être obtenu de différentes façons.

L'une des premières méthodes utilisées pour la production du 1,4-butanediol est le procédé Reppe développé par IG Farben, dans lequel l'acétylène réagit avec deux équivalents de formaldéhyde pour former le butyldiol (en présence d'un catalyseur à base de cuivre et de bismuth), par la suite hydrogéné pour former le 1,4-butanediol (en présence de nickel de Raney). Ce procédé est encore très utilisé industriellement notamment par BASF, GAF Huls Chemicals DuPont et ISP.

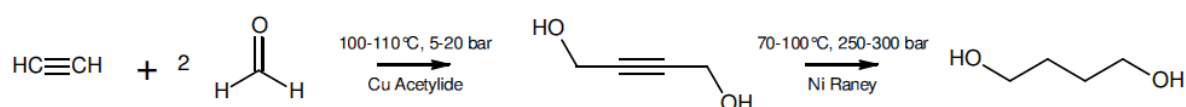


Figure 7 Procédé Reppe conduisant à la formation de 1,4-butanediol [5]

Cependant, l'utilisation d'acétylène et de formaldéhyde dans ce procédé engendre des problèmes de sécurité et de toxicité, conduisant au développement d'autres méthodes de synthèse.

Une méthode développée par Davy Mc Kee a notamment reçu beaucoup d'intérêt. Le n-butane est tout d'abord converti en anhydride maléique puis hydrolysé en acide maléique, dont l'hydrogénation

permet de former un mélange de 1,4-butanediol, tétrahydrofurane et γ -butyrolactone (GBL). Les fractions de ces trois composés peuvent être ajustées en modifiant les conditions opératoires.

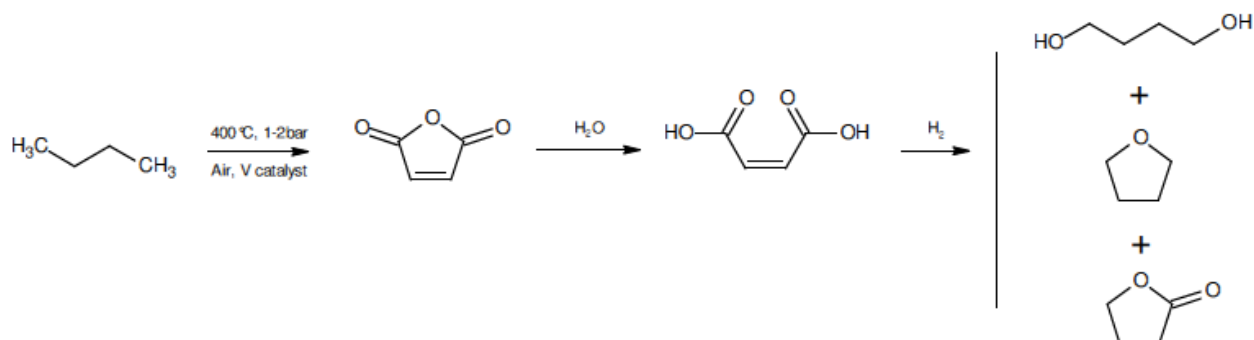


Figure 8 Procédé Davy Mc Kee conduisant à la formation de 1,4-butanediol [18]

Parmi les méthodes alternatives, on peut également citer l'acétoxylation du butadiène développé par Mitsubishi Chemicals, le procédé d'époxydation utilisé par Dow et BASF, ainsi qu'un procédé breveté par Lyondell (ARCO) consistant en l'isomérisation de l'oxyde de propylène.

Dans l'optique de diminution de la dépendance aux ressources fossiles, des voies de synthèses plus « vertes » du 1,4-butanediol peuvent également être envisagées. Une méthode possible consiste à hydrogéner l'acide succinique biosourcé. La société américaine Genomatica a développé une autre méthode de production du 1,4-butanediol à partir du sucre en utilisant l'*Escherichia coli* génétiquement modifiée. Ce procédé nécessite moins d'énergie que le procédé basé sur l'acétylène et permet d'éviter la formation de produits secondaires.

2. Principales voies de synthèses du PBS

Carothers fut le premier en 1930 à travailler sur la synthèse de polyesters aliphatiques à base d'acide succinique [19]. En éliminant l'eau grâce à un procédé de distillation continu, les polymères obtenus possédaient des masses significativement plus élevées que ceux qui avaient pu être synthétisés auparavant. Cependant, les masses molaires n'excédant pas 5000 g/mol, les matériaux étaient cassants. En 1946, Flory a proposé une synthèse améliorée des polyesters aliphatiques à partir de chlorure de diacide [20].

Le premier PBS commercial disponible sur le marché est apparu en 1993, synthétisé par la société Showa sous le nom de Bionolle. Leur pilote semi-industriel était alors capable de produire 3000 t/an.

En 1998, Ire Chemical commença la production du PBS Enpol à hauteur de 100 t/an, avec une augmentation de la production à 3500 t/an en 2001. Ire Chemical appartient désormais à la société Samsung Fine Chemical. Mitsubishi Chemical a également fait son entrée sur le marché avec le PBS GS Pla en 2003, avec une capacité de production de 3000 t/an. En 2007, Xinfu Pharmaceuticals a débuté la production du PBS Biocosafe 1903 à hauteur de 3000 t/an et a atteint en 2012 une capacité de 13000 t/an. Hexing Chemical produit également du PBS avec une capacité de production de 10000 t/an depuis 2009.

Les PBS disponibles commercialement étaient jusqu'à présent obtenus à partir de ressources pétrosourcées mais Showa Denko a annoncé en juillet 2012 la production du PBS à partir d'acide succinique biosourcé avec une capacité prévue de 10000 à 20000t/an. Mitsubishi Chemical et PTT (Petroleum Authority of Thailand) ont également développé ensemble la première industrie produisant le PBS à partir de sucre, dont la production devrait débuter à la fin de l'année 2014 à hauteur de 20000 t/an.

Différentes voies de synthèse peuvent être envisagées pour produire du PBS, dont les principales sont abordées ci-après.

a. Polycondensation directe

❖ Polycondensation directe en voie fondue

La polymérisation directe en voie fondue est la méthode la plus répandue car elle est simple, conduisant à la formation de PBS à partir de l'acide succinique et du 1,4-butanediol et permettant d'obtenir des masses molaires élevées. La synthèse du PBS par cette méthode a lieu en deux étapes. La première étape correspond à une réaction d'estérification, à une température comprise entre 150 et 200°C à pression atmosphérique ou sous vide léger. Lors de la seconde étape, la polycondensation ou trans-estérification a lieu en présence d'un catalyseur et sous un vide important, afin d'éliminer le 1,4-butanediol formé du mélange réactionnel, et à une température plus élevée que précédemment, de l'ordre de 220 à 240°C. Les deux étapes de cette synthèse sont réalisées sous azote de façon à éviter les réactions d'oxydation.

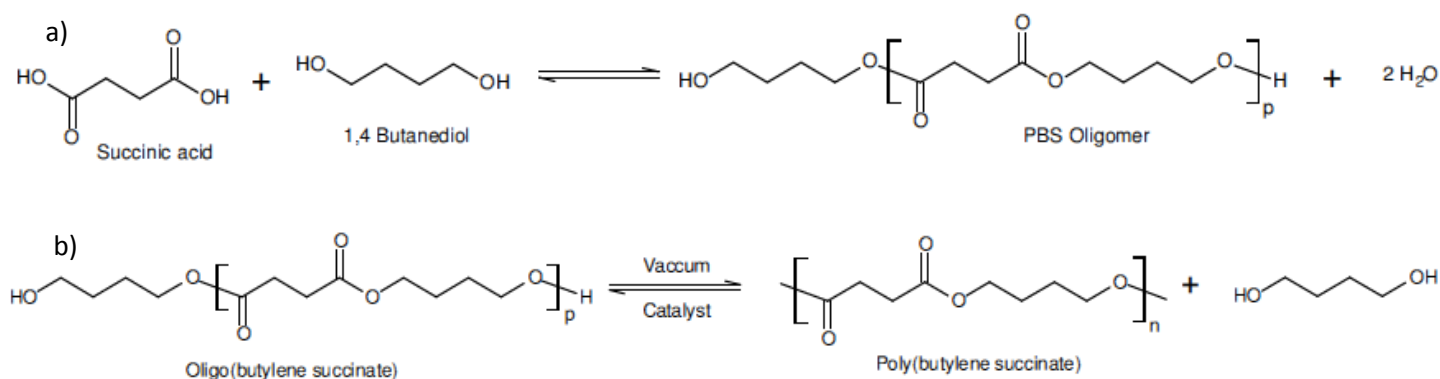


Figure 9 Synthèse du PBS par polycondensation de l'acide succinique et du 1,4-butanediol en deux étapes a) Etape d'estérification b) Etape de polycondensation

Plusieurs paramètres sont déterminants pour obtenir un PBS de haute masse molaire. Au cours de l'étape d'estérification, l'eau formée doit être éliminée du système pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation des oligomères de PBS. L'estérification dépend également de la température choisie puisque la vitesse de réaction augmente avec la température, mais celle-ci doit être optimisée afin de ne pas conduire à la formation de sous-produits tels que le tétrahydrofurane, obtenu par cyclisation du 1,4-butanediol. Lors de l'étape de polycondensation, le vide doit être assez important pour pouvoir éliminer le 1,4-butanediol et l'eau formés du système. Enfin, un catalyseur présentant une bonne réactivité doit être choisi pour obtenir un PBS de masse molaire élevée et diminuer le temps de réaction. De nombreux auteurs ont mis en évidence le caractère catalytique important de composés à base d'antimoine, d'étain et de titane et les plus utilisés sont généralement le titanate de tetrabutyle et d'isopropyle [21-26].

❖ Polycondensation directe en voie solvant

La polymérisation en solution a lieu après dissolution des monomères dans un solvant tel que le xylène ou le décahydronaphtalène (décaldine). Ishii *et al.* [27] ont réalisé la synthèse du PBS par cette méthode. Leur procédé consiste à mélanger le 1,4-butanediol et l'acide succinique avec le catalyseur, le 1-chloro-3-hydroxy-1,1,3,3-tetrabutyl-distannoxane, à 120°C pendant une heure dans un premier temps, puis d'ajouter lentement le solvant, la décaldine, et chauffer à reflux (186°C) de 24 à 72h. Les auteurs expliquent que le solvant est choisi de façon à éviter la dissolution du polymère formé, conduisant à un système à deux phases lors de la polymérisation : les réactifs, solubles dans la phase solvant d'une part, et le polymère fondu d'autre part. La distillation de l'eau dans les conditions azéotropiques permet de conserver une concentration élevée en réactifs et favorise la formation de polymères de hautes masses molaires. Les auteurs ont alors réussi à synthétiser un PBS avec une

masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 117 000 et une masse molaire moyenne en poids (M_w) de 277 000 g/mol après un temps de réaction de 72h en présence de 0,001% mol de distannoxane.

Cette voie de synthèse a par la suite été étudiée par Zhu *et al.* [28], qui ont réussi à améliorer l'élimination de l'eau en utilisant un tamis moléculaire, ainsi que par Sun *et al.* [29], qui ont examiné l'effet de différents catalyseurs et ont conclu à une bonne efficacité du SnCl_2 .

b. Polycondensation par transestérification

La polymérisation par transestérification est une méthode utilisée dans la synthèse du poly(éthylène téréphtalate) (PET). Par cette voie de synthèse, le PBS est synthétisé en masse à partir du diméthyl succinate et du 1,4-butanediol, en quantités stœchiométriques ou avec un léger excès de 1,4-butanediol n'excédant pas 10%. Comme dans le cas de la polymérisation directe en masse, cette synthèse a lieu en deux étapes et en présence d'un catalyseur tel que le titanate de tetrabutyle ou d'isopropyle. La première étape est une réaction de trans-estérification conduisant à la formation de méthanol, réalisée à une température comprise entre 150 et 190°C sous azote. La seconde étape est également une réaction de trans-estérification, généralement appelée polycondensation, sous vide à une température plus élevée, 200°C, afin d'éliminer le 1,4-butanediol formé et ainsi conduire à la polymérisation des oligomères en polymère. L'avantage de cette polymérisation par trans-estérification est l'utilisation de diesters, plus facilement purifiés que leurs équivalents diacides carboxyliques. Par cette méthode, Tserki *et al.* [30, 31] ont pu synthétiser un PBS avec des masses molaires M_n de 59 500 et M_w de 104 100 g/mol.

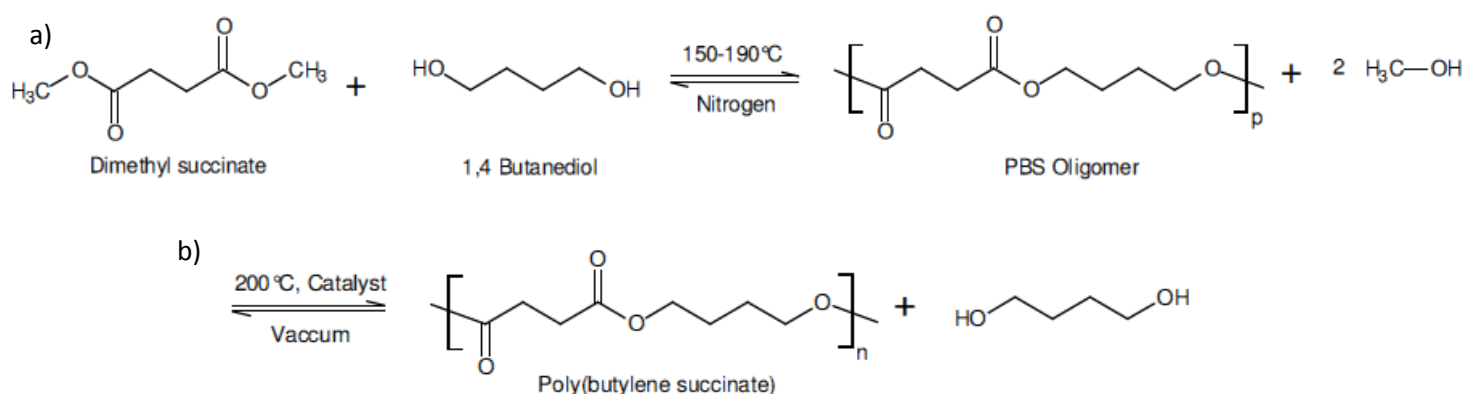


Figure 10 Synthèse du PBS par polycondensation du diméthyl succinate et du 1,4-butanediol en deux étapes a) Etape de trans-estérification b) Etape de polycondensation

c. Polycondensation directe et allongement de chaines

La synthèse de PBS par polycondensation peut être suivie d'une extension de chaines, qui peut s'avérer être une méthode efficace pour obtenir un PBS de haute masse molaire. Dans le cas d'une polycondensation directe en masse, de nombreux paramètres doivent être optimisés pour réussir à obtenir un polymère avec une masse molaire importante, alors que la méthode d'allongement de chaines permet d'obtenir de hautes masses molaires à partir de PBS de masses molaires moyennes.

Un allongeur de chaîne possède deux groupes fonctionnels capables de réagir avec les fonctions acide carboxylique ou alcool du PBS. La quantité de cet agent doit être optimisée de façon à coupler deux chaines de PBS. De nombreux allongeurs de chaines sont utilisés dans les polyesters pour augmenter leur masse molaire, tels que les diépoxy [32-35] et les bisoxazolines [36-41] qui réagissent préférentiellement avec les fonctions acide carboxylique, et les diisocyanates [31, 42], les biscaprolactames [43, 44] et les dianhydrides [45] qui réagissent avec les fonctions alcool. En ce qui concerne le PBS, Showa Denko a développé le PBS Bionolle par cette technique de polycondensation suivie d'un allongement de chaîne avec l'hexaméthylène 1,6-diisocyanate. Il est alors possible d'obtenir des masses molaires M_n de 200 000 g/mol.

d. Synthèse du PBS catalysée par une lipase

Le procédé de synthèse du PBS catalysé par une lipase est une méthode récente, permettant de synthétiser le PBS dans des conditions douces et sans catalyseur métallique, qui pourrait permettre de nouvelles applications du PBS dans le domaine médical à la recherche de matériaux biocompatibles [6]. Azim *et al.* [46] ont été les premiers à rapporter cette synthèse en 2006, à partir de quantités équimolaires de diéthyl succinate et de 1,4-butanediol en présence de *Candida antartica* Lipase B N435, la synthèse à partir de l'acide succinique et du 1,4-butanediol n'étant pas réalisable à cause de la séparation de phase des réactifs. Ces auteurs ont montré que la température de réaction jouait un rôle important sur les masses molaires finales. En effet, pour des températures modérées, de l'ordre de 60 à 80°C, la croissance des chaines est limitée par la précipitation du polymère. L'augmentation de la température de 80 à 95°C permet de maintenir un mélange réactionnel monophasique et permet d'obtenir un PBS avec une masse molaire M_w de 38 000 g/mol et un indice de polydispersité de 1,39 après 21 h.

3. Propriétés du PBS

a. Structures cristallines

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline et le degré de cristallinité influent grandement sur les propriétés du matériau telles que les propriétés mécaniques, dont les résistances en traction, à l'impact et la flexibilité, ainsi que la transparence et la dégradabilité.

La température de cristallisation est un paramètre important jouant sur la taille et la morphologie des sphérolites formés lors de la cristallisation. La Figure 11 met en évidence la différence de structure cristalline entre un PBS cristallisé à 70°C et à 90°C. Lorsque le PBS est cristallisé à 70°C, de petits sphérolites présentant des bandes biréfringentes circulaires grises et brillantes sont visibles, qui disparaissent lorsque la température augmente et une morphologie plus grossière est alors observée.

Gan *et al.* ont montré que l'épaisseur des lamelles cristallines du PBS dépend de la température de cristallisation [47]. Une augmentation de la température de cristallisation entraîne une augmentation de l'épaisseur du cœur des lamelles cristallines ainsi qu'une diminution de celle de la phase amorphe. Cependant, le degré de cristallinité varie peu avec la température.

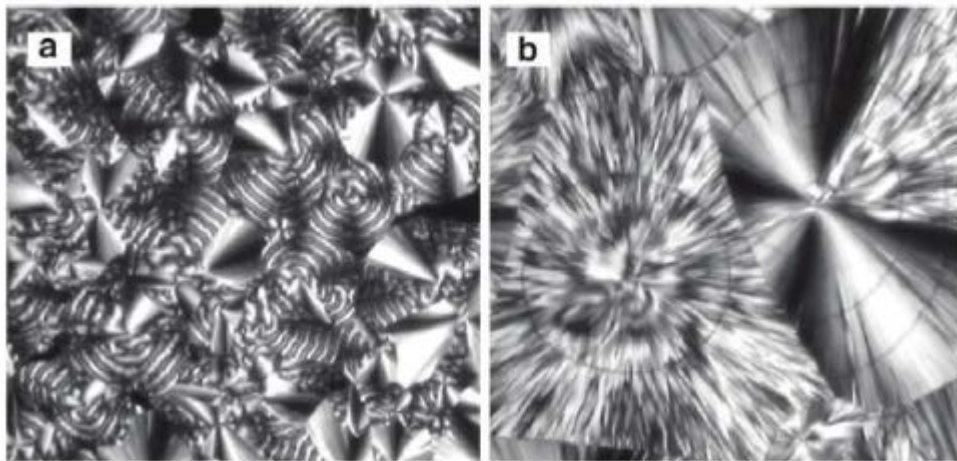


Figure 11 Images obtenues avec un microscope optique à lumière polarisée pour le PBS cristallisé à a) 70°C et b) 90°C [6]

Le PBS cristallise selon deux structures cristallines monocliniques différentes, les formes α et β . La forme α est observée lorsque le PBS est cristallisé à partir du fondu alors que la forme β apparaît sous contrainte mécanique. La forme β possède une conformation de chaîne plus étendue que la forme α [48].

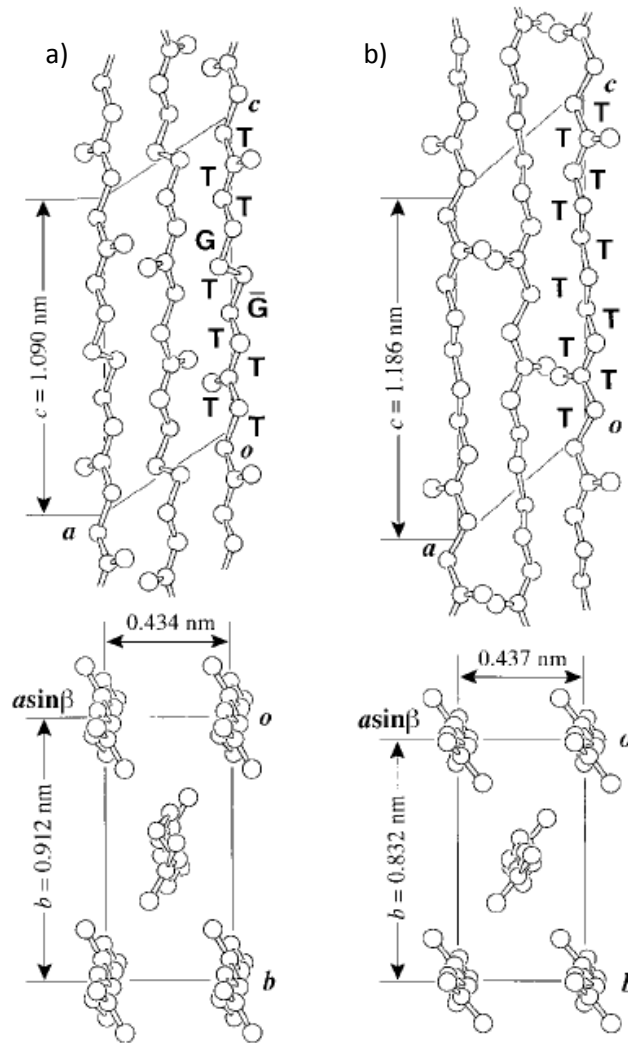


Figure 12 Structures cristallines du PBS selon les plans $a'-b$ (en bas) et $b-c$ (en haut) des formes a) α et b) β [48]

Ichikawa *et al.* ont montré que le changement de la forme cristalline α du PBS en forme β sous l'application d'une contrainte se fait de manière réversible [49]. Ces auteurs ont également mis en évidence la relation entre la structure cristalline et les propriétés mécaniques du PBS, comme le montre la Figure 13 [50]. Pour une élancement comprise entre 0 et 7%, la courbe contrainte-élancement est linéaire et seule la forme α est observée. Lorsque l'élancement est comprise entre 13 et 18%, la courbe atteint un plateau le long duquel les deux structures cristallines α et β sont observées. Au delà de 22% d'élancement, la courbe augmente à nouveau et seule la forme β est observée.

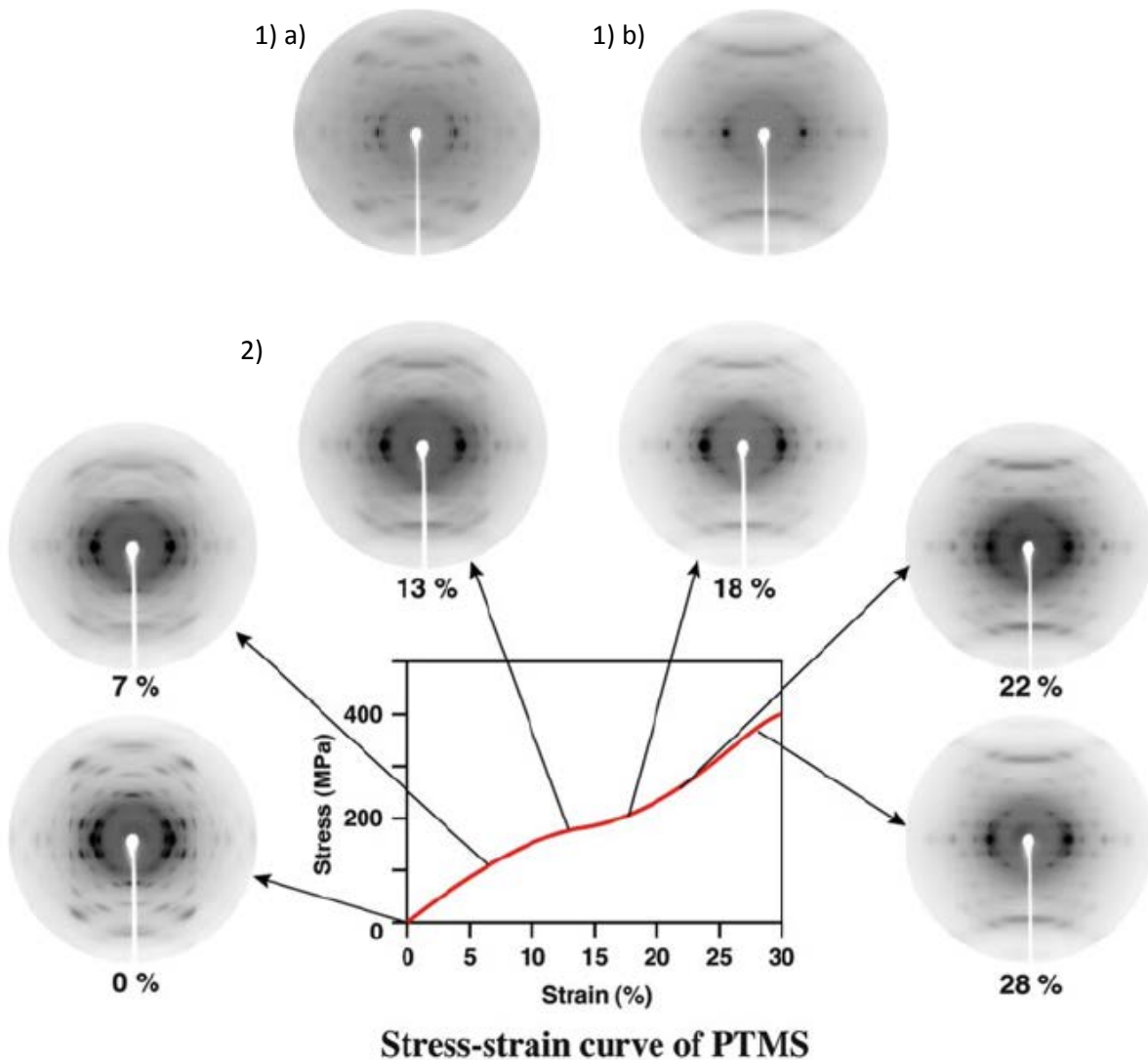


Figure 13 1) Images obtenues par diffraction des rayons X des formes a) α et b) β [48]
2) Relation entre structure cristalline et propriétés mécaniques [50]

De façon générale, la structure cristalline des copolymères du PBS varie en fonction de la composition. Dans le cas du poly(butylène succinate-co-butylène téréphtalate) (PBST), la structure cristalline est celle du PBS lorsque la fraction molaire en butylène téréphtalate n'excède pas 30% et celle du poly(butylène téréphtalate) à partir de 40% [6]. La structure cristalline des autres copolymères du PBS est également dépendante de la composition du copolymère.

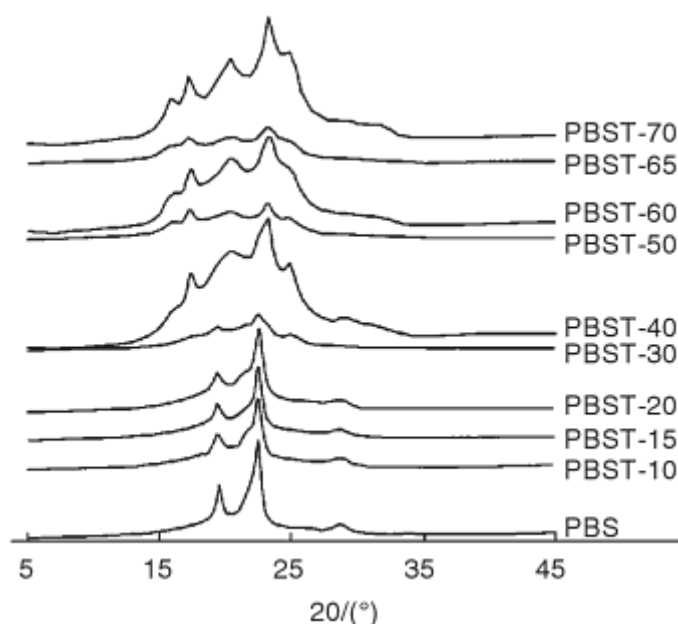


Figure 14 Résultats obtenus en diffraction des rayons X pour le PBS et le poly(butylène succinate-co-butylène téréphtalate) (PBST) – Le nombre après PBST indique le pourcentage molaire d’unités butylène téréphtalate [6]

Le degré de cristallinité est également modifié avec l’incorporation d’un comonomère. Dans le cas du copolymère PBST, le taux de cristallinité diminue jusqu’à une proportion molaire de 50% en motif téréphtalique puis réaugmente par la suite.

b. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques d’un polymère semi-cristallin, telles que la température de transition vitreuse, la température de fusion ou de dégradation par exemple, sont importantes pour pouvoir mettre en œuvre le matériau et cibler les applications adéquates.

La température de transition vitreuse du PBS se situe aux environs de -35°C et sa température de fusion entre 112 et 116°C (Figure 15). Cependant, le comportement du PBS observé en DSC est assez complexe, présentant une succession de pics endothermiques et exothermiques qui a été étudiée par de nombreux auteurs [51-57]. Miyata *et al.* [51] ont tout d’abord mis en évidence l’apparition d’un pic exothermique à 96°C avant le pic endothermique à 110°C lors de la montée en température d’une analyse DSC à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Des analyses de diffraction des rayons X réalisées entre 80 et 108°C ont permis de mettre en évidence que ce comportement exothermique était dû à une recristallisation du polymère, indépendante du polymorphisme. Wang *et al.* [56] ont confirmé ces observations également par diffraction des rayons X, concluant que tous leurs échantillons cristallisés à différentes températures présentaient la même structure cristalline, correspondant à la forme α .

Ainsi, une seule sorte de cristaux existe dans les expériences réalisées par les auteurs et les pics de fusion multiples apparaissant lors des analyses DSC ne peuvent pas être expliqués par une modification cristalline. Ces auteurs ont mis en évidence la présence de trois (quand $T_c > 95^\circ\text{C}$ ou $T_c < 75^\circ\text{C}$) ou quatre (quand $80 < T_c < 93^\circ\text{C}$) pics endothermiques et un pic exothermique (quand $T_c < 93^\circ\text{C}$), comme le montre la Figure 15. Les températures T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} et T_{m4} représentent les pics de fusion de la plus haute à la plus basse température. Le pic T_{m4} , de faible intensité, est présent sur toutes les courbes et se situe à quelques degrés au dessus de la température de cristallisation. Ce pic a été observé dans de nombreux polymères semi-cristallin tels que le polystyrène isotactique [58-61], le poly(éthylène téréphtalate) [62, 63], le polysulfure de phénylène [63], le poly(triméthylène téréphtalate) [64] et le polypropylène syndiotactique [65], et correspond au pic de recuit appelé « annealing peak ». Pour expliquer l'origine de ce pic de fusion T_{m4} , les auteurs ont conclu à un modèle tri-phasique comprenant une phase cristalline, une fraction amorphe rigide et une fraction amorphe liquide, comme l'avaient également observé Liu *et al.* dans le cas du polystyrène isotactique [66]. En effet, durant le recuit à une température égale ou supérieure à la température de cristallisation mais inférieure à la température de fusion, la fraction mobile amorphe se transforme en fraction rigide amorphe, conduisant à une augmentation de la température et de l'intensité du pic de fusion T_{m4} . Le pic de fusion T_{m3} apparaît pour des températures de cristallisation supérieures à 80°C , et la température et l'intensité de ce pic augmentent lorsque la température de cristallisation augmente. Le pic de fusion T_{m2} apparaît quant à lui à partir d'une température de cristallisation de 70°C et varie de façon similaire à T_{m3} avec la température de cristallisation. Enfin, la température de fusion T_{m1} reste inchangée quelle que soit la température de cristallisation. Les auteurs ont pu mettre en évidence et confirmer par DSC modulée ce comportement présentant trois endothermes de fusion, attribué à la coexistence de deux phénomènes que sont la présence de deux distributions différentes de lamelles ayant des stabilités thermiques différentes (T_{m2} et T_{m3}) et un phénomène de fusion-recristallisation ayant lieu durant la chauffe du polymère (T_{m1}). Lorsque la température de cristallisation est suffisamment élevée, le pic de fusion T_{m1} et le pic de recristallisation disparaissent, traduisant le fait que les cristaux formés sont suffisamment stables et le phénomène de fusion-recristallisation durant la chauffe a difficilement lieu.

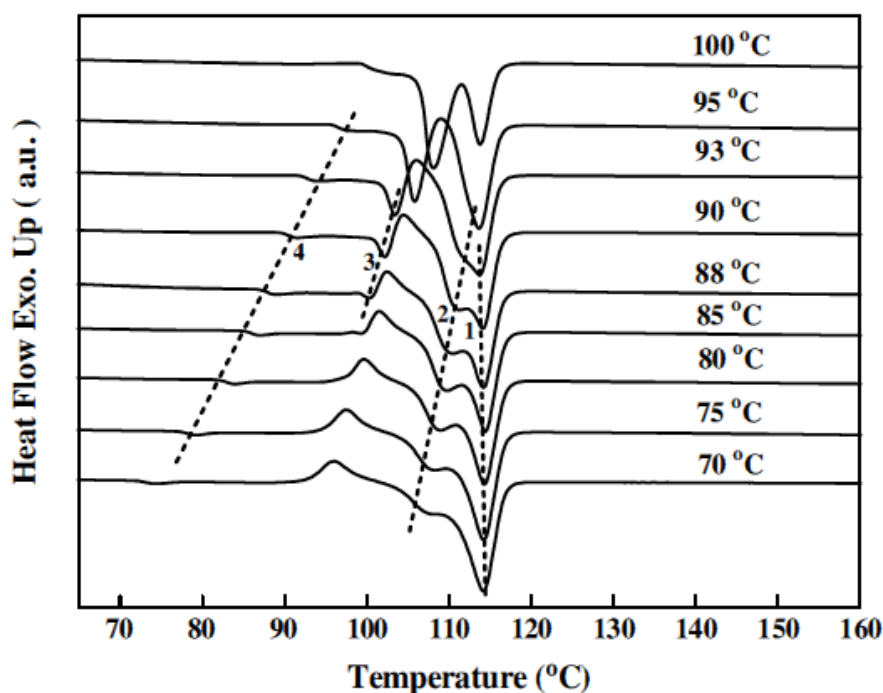


Figure 15 Courbes de fusion obtenues en DSC pour un PBS cristallisé à différentes températures comme indiqué sur les courbes. La vitesse de chauffe est de 10°C/min. Les traits en pointillés représentent les quatre pics de fusion. [56]

Les propriétés thermiques des copolymères du PBS dépendent de la composition du copolymère, comme cela était le cas pour la structure cristalline. Xu *et al.* [67] ont mis en évidence, sur l'exemple des copolymères poly(butylène succinate-co-butylène téréphtalate) (PBST) présenté sur le Tableau 1, une diminution de la température de fusion du copolymère jusqu'à 30% mol en motif butylène téréphtalate, puis une réaugmentation vers la température de fusion du poly(butylène téréphtalate) (PBT). L'évolution de la température de transition vitreuse dépend essentiellement du comonomère utilisé. En effet, dans le cas de l'utilisation d'un comonomère dont l'homopolymère correspondant possède une température de transition vitreuse supérieure à celle du PBS, une augmentation de la température de transition vitreuse est observée avec l'augmentation de la proportion en comonomère, comme c'est le cas pour l'acide téréphtalique par exemple. A l'inverse, une diminution de la température de transition vitreuse est observée lors de la copolymérisation avec l'acide adipique et le 1,3-propanediol, comme l'ont mis en évidence Tserki *et al.* dans le cas du poly(butylène succinate-co-butylène adipate) [30] ou Xu *et al.* dans le cas du poly(butylène succinate-co-propylène succinate) [68]. Les vitesses de cristallisation des copolymères contenant plus de 10% mol de comonomère sont également diminuées, ce qui peut être désavantageux au niveau de la mise en œuvre des polymères [69].

Tableau 1 Propriétés thermiques et cristallines de copolymères PBST avec différents taux molaires en motif butylène téréphtalate [67]

Copolymer	BT mol% NMR	ΔH_m (J/g)	ΔH^*m (J/g)	T _m (°C) DSC	T _g (°C) DMA	Crystallinity (%) DSC	Crystallinity (%) WAXS
PBS	0	67.4	110.3	112	-18	61.1	39.66
PBST-10 ^{a)}	8.50	79.1	110.3	106	-17	71.7	48.77
PBST-15	15.16	61.2	110.3	99	-12	55.5	42.82
PBST-20	20.08	57.0	110.3	90	-9	51.7	41.57
PBST-30	32.52	16.4	121.7	86	-12	13.5	32.68
PBST-40	42.50	9.7	145.5	132	-16	6.7	28.01
PBST-50	51.05	8.9	145.5	138	-7	6.1	29.63
PBST-60	60.75	17.4	145.5	154	7	12.0	30.99
PBST-65	67.27	34.3	145.5	166	17	23.6	32.68
PBST-70	71.11	26.3	145.5	176	20	18.1	40.79
PBT	100	50.1	145.5	222	40	34.4	

Nikolic *et al.* [70, 71] ont montré que les températures de dégradation thermique du PBS mesurées par analyse thermogravimétrique étaient similaires sous azote et sous air. Les mesures réalisées sous air ont conduit à des pertes de masse de 5, 50 et 90% à 325, 400 et 424°C respectivement. Cependant, ces valeurs n'indiquent pas que le PBS est stable thermiquement jusqu'à 325°C. Le PBS montre notamment de la dégradation thermique lorsqu'il est mis en œuvre à 200°C, mise en évidence par une diminution de la viscosité dans le temps [6].

c. Propriétés mécaniques

Le PBS est un polyester aliphatique qui a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfines. Il possède de bonnes résistances à la traction et à l'impact comme les polyoléfines. Comparé au PLA, le PBS est un polymère moins rigide, mais qui possède une bonne flexibilité comparé au PLA qui est très fragile.

Tableau 2 Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters et les polyoléfines [6]

Items	PLA (LACEA)	PBS (Bionolle) #1000	PBSA #3000	PP MA210	HDPE	LDPE F082
Glass transition temperature (°C)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Melting point (°C)	170–180	114	96	163	129	110
Heat distortion temperature (°C)	55	97	69	110	82	49
Tensile strength (Mpa)	66	34	19	33	28	10
Elongation at break (%)	4	560	807	415	700	300
Izod impact strength (J/m)	29	300	>400	20	40	>400
Degree of crystallinity (%)		35–45	20–30	56	69	49

Comme le montre le Tableau 3, la masse molaire du PBS peut influencer ses propriétés mécaniques. La diminution de la masse molaire M_n du PBS ne va pas avoir d'effet significatif sur la contrainte au

seuil et la contrainte maximale en traction, mais va entraîner une diminution de l'allongement à la rupture, due à une diminution des enchevêtrements des chaînes de polymère.

Tableau 3 Evolution des propriétés mécaniques du PBS en fonction de la masse molaire [6]

M_n	Yield strength (MPa)	Maximum tensile strength (MPa)	Elongation (%)
79,000	18.8	37.6	355
57,000	18.1	35.7	221
40,600	18.6	35.0	167
32,500	18.2	34.0	25.2

Les propriétés mécaniques des copolymères du PBS sont modifiées en fonction de la composition. Généralement, la copolymérisation conduit à une diminution de la résistance en traction mais à une augmentation de l'allongement à la rupture et de la résistance à l'impact. Ces observations sont directement liées à l'évolution du taux de cristallinité du matériau par l'incorporation d'un comonomère, comme le montrent les travaux de Xu *et al.* décrits sur la Figure 16 [67].

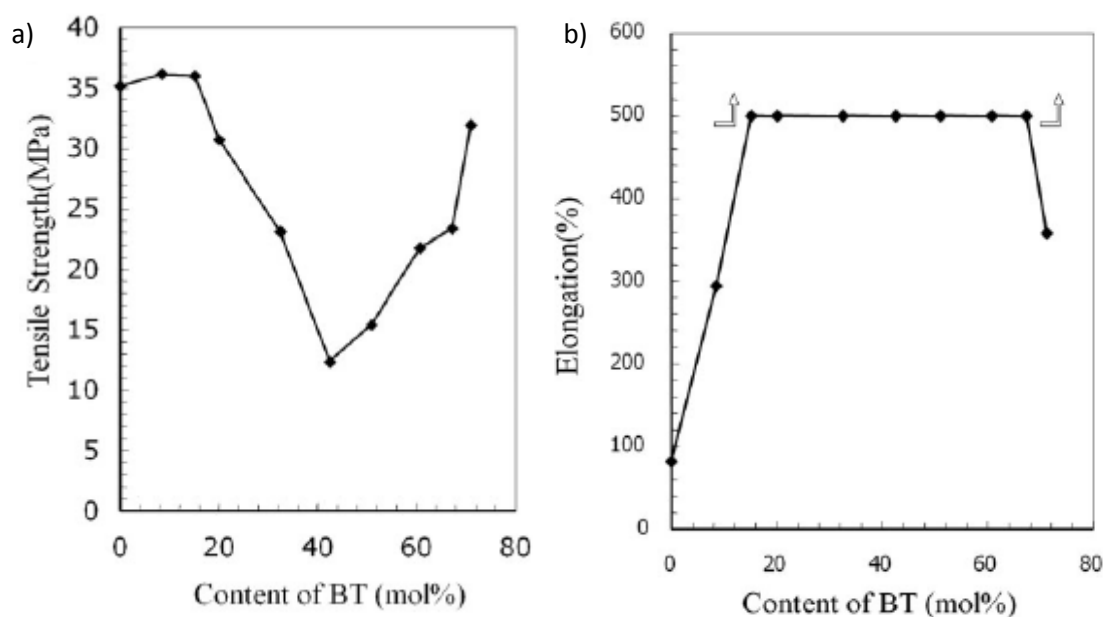


Figure 16 Propriétés mécaniques du PBST en fonction du pourcentage molaire en motif butylène téréphthalate a) Résistance en traction b) Allongement à la rupture [67]

d. Propriétés barrières

Les propriétés barrières sont importantes pour les applications d'emballage pour la conservation des aliments ou pour éviter la migration du contenu vers le milieu extérieur. Le PBS Bionolle de Showa

Denko présente une faible perméabilité à l'oxygène [72] mais une perméabilité importante à la vapeur d'eau, très largement supérieure à celle du PE et du PLA.

Tableau 4 Valeurs de transmission de la vapeur d'eau pour un PLA amorphe et un PLA cristallin, ainsi que pour le PBS BIONOLLE [73]

	Vitesse de transmission de la vapeur d'eau à 25°C (g/m ² /jour)
PLA cristallin (recuit à 130°C)	82
PLA	172
PBS BIONOLLE	330

IV. Dégradation hydrolytique des polyesters

1. Mécanisme de dégradation par hydrolyse

Même si les polyesters saturés comme le PBS peuvent être affectés par des mécanismes de dégradation tels que la dégradation thermique ou la dégradation thermo-oxydative lors de la mise en œuvre, le vieillissement prématuré de ces matériaux, notamment lors du stockage, résulte principalement de l'action de l'eau. L'effet d'un milieu humide sur les polymères peut entraîner deux types de vieillissement [74, 75], soit physique, soit chimique.

Concernant le vieillissement physique, de nombreux auteurs [76-85] se sont intéressés aux phénomènes de gonflement, de sorption et de diffusion des molécules d'eau dans les PET (les études concernant le PBS sont bien moins nombreuses comme nous le verrons par la suite). Ainsi, Sammon *et al.* [76] ont montré que l'eau ne semble pas entraîner de phénomènes de gonflement significatif de ces matériaux. Cependant, la cinétique de diffusion est influencée par un certain nombre de caractéristiques des matériaux [78, 79] comme la masse molaire moyenne des chaînes du polyester, le taux de cristallinité [76, 80, 81], l'orientation des chaînes polymères [82] ou encore l'épaisseur des matériaux [84, 85]. A titre d'exemple, il a été montré que les coefficients de diffusion de l'eau dans les PET s'échelonnaient à 25°C entre 8,57 et 0,52.10⁻⁹ cm²s⁻¹ pour des taux de cristallinité compris entre 4 et 25% [76]. Dans un autre exemple, la concentration d'eau à l'équilibre a été trouvée égale à 0,54 et 0,95% en masse pour des échantillons ayant respectivement des épaisseurs de 75 et 205µm [84, 85].

Cependant, la durabilité des matériaux dépend essentiellement du vieillissement chimique, et plus précisément des phénomènes d'hydrolyse. L'hydrolyse des polyesters se traduit par des coupures de chaînes [76, 86, 87] au niveau des fonctions esters du polymère, comme le montre la Figure 17.

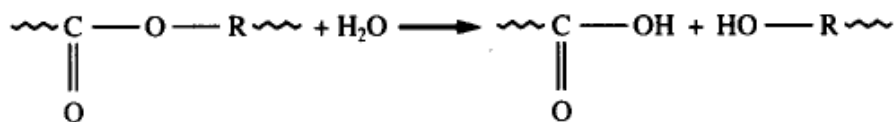


Figure 17 Mécanisme de dégradation des polyesters par hydrolyse [88]

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour la dégradation hydrolytique des polyesters. Un mécanisme d'érosion en surface d'un matériau a lieu lorsque la vitesse de dégradation hydrolytique de la surface en contact avec l'eau est supérieure à la vitesse de diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du matériau [89]. Dans ce cas, la dégradation hydrolytique apparaît en surface du matériau uniquement car la vitesse de dégradation hydrolytique est plus importante en surface qu'au cœur (Figure 18 a). Au contraire, un mécanisme d'érosion en masse a lieu lorsque la vitesse de dégradation hydrolytique en surface n'est pas si élevée comparé à la vitesse de diffusion de l'eau, et par conséquent donne lieu à une dégradation hydrolytique homogène, que ce soit en profondeur ou en surface du matériau (Figure 18 b). L'épaisseur du matériau est un paramètre important dans la détermination du mécanisme de dégradation hydrolytique. En effet, la dégradation passe d'un mécanisme d'érosion en masse à un mécanisme d'érosion en surface lorsque l'épaisseur du matériau devient supérieure à ce qu'on appelle l'épaisseur critique (L_{critical}). Dans le cas du PLA, Vert *et al.* [90, 91] ont mis en évidence un mécanisme d'érosion en masse accéléré au cœur du matériau, comme le montre la Figure 18 c, lorsque le matériau a une épaisseur supérieure à 0,5-2 mm, sachant que la l'épaisseur critique est de 7,4 cm dans le cas du PLA [92]. Dans ce cas, les produits issus de l'hydrolyse sont formés aussi bien en surface qu'à l'intérieur du matériau mais ceux formés proche de la surface se dissolvent dans le milieu alors que la concentration en groupements acide carboxylique augmente au centre et catalyse l'hydrolyse des fonctions esters, conduisant à une séparation surface-centre et une distribution des masses molaires multimodale. Ainsi, dans le cas du PLA, on distingue des mécanismes d'érosion en masse, d'érosion accéléré au cœur du matériau, et d'érosion en surface pour des épaisseurs inférieures à 0,5-2 mm, comprises entre 0,5-2 mm et 7,4 cm, et supérieures à 7,4 cm respectivement.

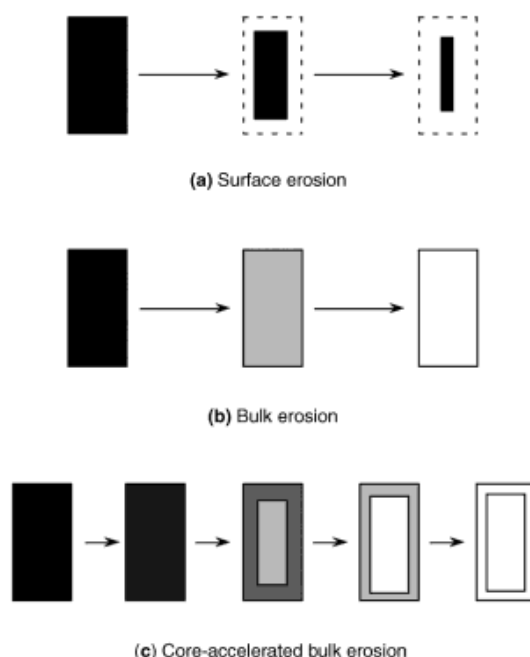


Figure 18 Mécanismes de dégradation hydrolytique de l'acide polylactique dans 3 cas a) érosion en surface b) érosion en masse c) érosion en masse accélérée au cœur du matériau [89]

A l'échelle cristalline, la dégradation des polyesters semi cristallins en milieu aqueux a lieu en deux étapes [93]. La première étape débute avec la diffusion de l'eau dans les régions amorphes, qui sont moins organisées et qui permettent à l'eau de pénétrer plus facilement. La seconde étape débute lorsque les parties amorphes sont dégradées. L'hydrolyse se poursuit alors du bord vers le centre des domaines cristallins.

A l'échelle du matériau, Hakkarainen *et al.* ont montré, dans le cas du PLA, que la dégradation hydrolytique avait lieu en trois phases [94]. Lors de la première étape, la masse molaire du polymère diminue rapidement, probablement via un mécanisme aléatoire de scission de chaînes, mais il n'y a alors pas de perte de masse significative. Lors de la seconde étape, la diminution de la masse molaire est suivie d'une augmentation de la perte de masse et de la formation de monomères. Lors de la troisième étape, l'hydrolyse des oligomères solubles continue jusqu'à ce que le polymère soit totalement hydrolysé en monomères.

2. Conséquences sur les grandeurs caractéristiques

La dégradation hydrolytique peut modifier de nombreuses propriétés du polyester, et ce de façon importante.

Tout d'abord, la dégradation hydrolytique crée des coupures de chaînes et entraîne donc une diminution de la masse molaire du polyester. De plus, des groupements terminaux acide carboxylique et alcool se forment. La teneur en groupes carboxylique et hydroxyle terminaux dans les polyesters et les masses molaires moyennes en nombre (M_n) ou en poids (M_w) sont donc des indicateurs de vieillissement hydrolytique lorsque ce seul mode de vieillissement est en cause.

Launay *et al.*[87] ont étudié l'hydrolyse de films de PET amorphe ($M_w = 27000$ g/mol) dans de l'eau distillée à 100°C . L'évolution des masses molaires a été suivie par ces auteurs par viscosité intrinsèque pour déterminer la masse molaire viscosimétrique (M_v) et par chromatographie d'exclusion stérique (CES) pour les masses molaires M_n et M_w .

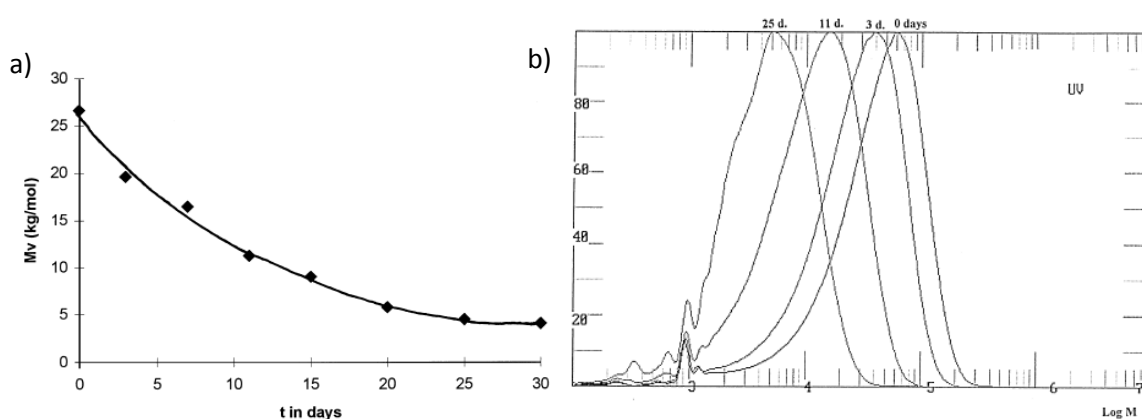


Figure 19 Echantillon de PET exposé dans l'eau à 100°C (a) Variation de sa masse molaire viscosimétrique en fonction du temps (b) Courbes de distribution de masses molaires de l'échantillon exposé 0, 3, 11 et 25 jours [87]

Remarquons que la température d'exposition est de 20 à 30°C supérieure à la température de transition vitreuse du PET. Les mesures réalisées par viscosimétrie montrent une diminution de la masse molaire en fonction du temps de vieillissement. Pour de forts taux de conversion, la masse molaire tend vers une valeur asymptotique M_v de 4 kg/mol. En complément à la baisse de masse molaire, les mesures en CES montrent une translation de la masse molaire vers les faibles masses molaires le long de l'axe LogM, traduisant une dégradation du PET par hydrolyse et un élargissement de la distribution des masses molaires.

Des modifications importantes peuvent également être observées au niveau de la cristallinité lors de l'hydrolyse. En effet, Launay *et al.*[87] ont montré que le PET présenté précédemment cristallise lors de la dégradation hydrolytique et que le taux de cristallinité, χ_c , passe de 12,5 à 35% après 2 minutes d'immersion dans l'eau à 100°C . En effet, le matériau initialement amorphe peut cristalliser au cours de cette dégradation : ce phénomène est appelé la chimicristallisation. Lorsque des coupures de

chaines apparaissent, particulièrement dans les zones amorphes du polymère, les courtes chaines de polymères formées vont devenir mobiles et se réarranger dans le polymère pour augmenter la cristallinité [86]. D'après Sammon *et al.*[76], il est estimé que ce phénomène va permettre d'introduire cinq à six unités monomères par chaîne dans la phase cristalline.

Allen *et al.* [95] ont également mis en évidence l'augmentation du taux de cristallinité avec la dégradation hydrolytique dans le cas du PET en fonction de différentes conditions de vieillissement, faisant intervenir la température et le taux d'humidité relative (cf. Figure 20). En effet, plus le PET est dégradé, et plus le taux de cristallinité augmente, montrant une relation directe entre les deux paramètres.

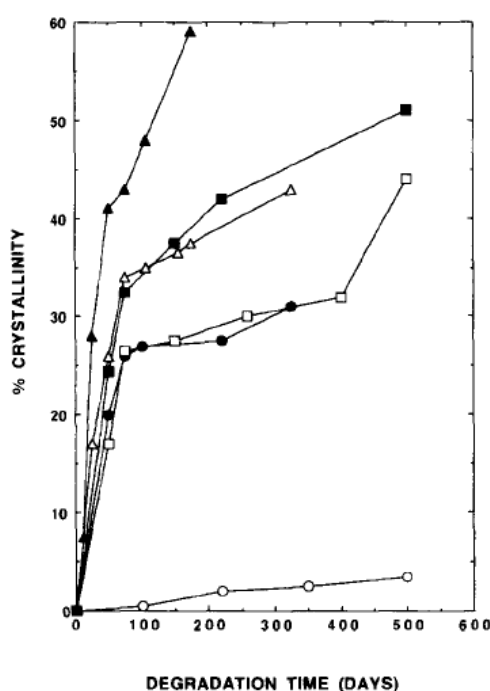


Figure 20 Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de dégradation pour une feuille de PET (300 µm d'épaisseur) à ○ 70°C, 45% HR, ● 70°C, 100% HR, □ 80°C, 40% HR, ■ 80°C, 100% HR, △ 90°C 40% HR, ▲ 90°C 100% HR [95]

Les propriétés thermiques des polyesters sont également affectées par la dégradation hydrolytique. En effet, comme l'ont montré Tsuji *et al.* [96] avec le PLLA et illustré par la Figure 21, la température de transition vitreuse diminue à cause de l'augmentation de la mobilité moléculaire résultant de la réduction de la masse molaire, de même que la température de fusion qui diminue à cause de la diminution de l'épaisseur cristalline et du changement structural en surface des régions cristallines.

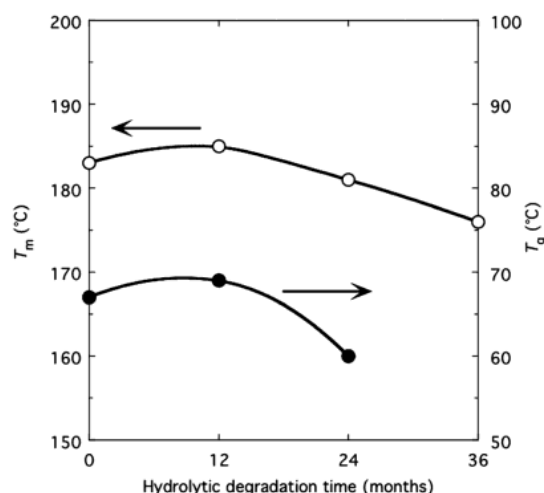


Figure 21 Evolution des propriétés thermiques d'un film de PLLA (χ_c initial de 56 %) en fonction du temps de dégradation hydrolytique dans une solution tampon de phosphate à 37°C [89]

Lors de la dégradation hydrolytique, les propriétés de surface des polyesters peuvent également être affectées. En effet, comme l'ont montré Tsuji *et al.* [97] dans le cas du PLA, l'hydrophilie de surface est augmentée avec la dégradation par la formation de fonctions acide et alcool terminales. Ce phénomène peut être mis en évidence par la mesure de l'angle de contact entre un matériau en polyester et une goutte d'eau, passant de 100° à 85° après 5h de dégradation hydrolytique en solution alcaline dans le cas du PLA (37°C dans une solution de NaOH à 0,01 N, pH 12).

3. Paramètres influençant la dégradation

a. Paramètres environnementaux

Les contraintes environnementales peuvent modifier la cinétique de vieillissement des polyesters. En effet, les réactions d'hydrolyse peuvent être catalysées par les bases et les acides présents dans le milieu, et de ce fait, entraîner une chute plus ou moins importante de leurs propriétés et donc de leur durée de vie. Tsuji *et al.* [98] ont montré, dans le cas du PLA, que plus la température augmente, plus la dégradation hydrolytique du polyester sera importante. Ces auteurs ont également mis en évidence l'effet du pH [99]. Pour un pH neutre de 7,4 et à 37°C, la masse molaire du PLA évolue très peu donc la dégradation hydrolytique est minime. Par contre, plus le pH devient acide ou basique, plus la dégradation sera importante due à l'effet catalytique des acides et bases.

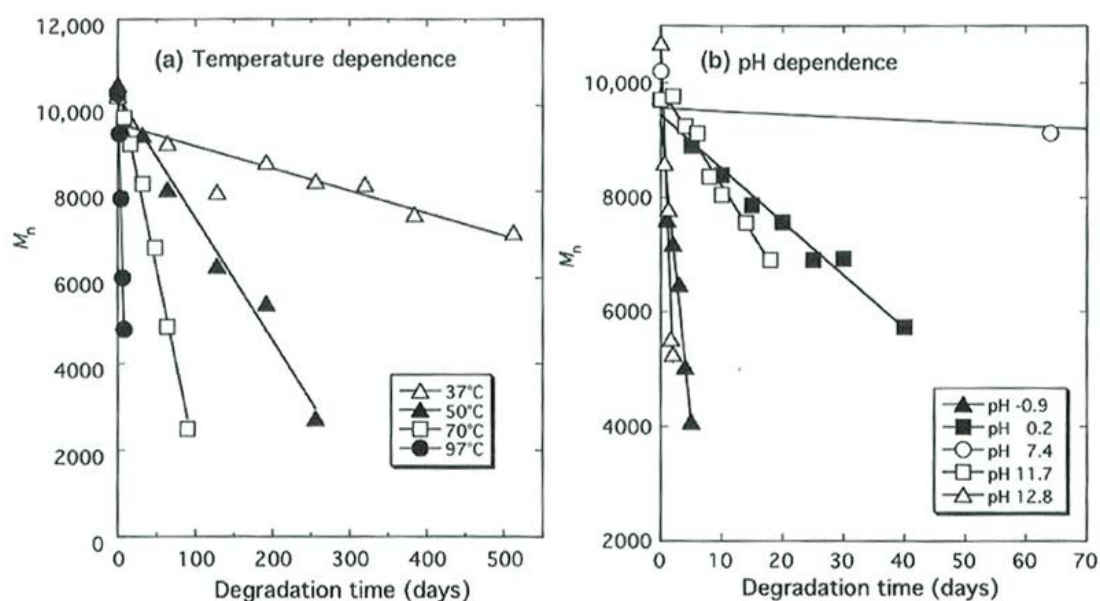


Figure 22 Masse molaire du PLA en fonction du temps de dégradation (a) Influence de la température à un pH de 7,4 et (b) du pH à une température de 37°C [89]

b. Propriétés du matériau

❖ Températures caractéristiques

Les températures caractéristiques du polyester que sont les températures de transition vitreuse, T_g , et de fusion, T_f , jouent un rôle très important dans la dégradation hydrolytique. En ce qui concerne la dégradation hydrolytique à l'état solide, qui nous intéresse particulièrement, c'est la température de transition vitreuse qui va importer. En effet, en fonction de cette température, les polyesters ne sont pas dans le même état à température ambiante, caoutchoutique si la température de transition vitreuse est inférieure à 25°C ou vitreux si elle est supérieure à 25°C. Les auteurs Bastioli *et al.* [100] ont mis en évidence les différences de sorption de l'eau dans le PET et le PBT en fonction de la température, comme le montre la Figure 23.

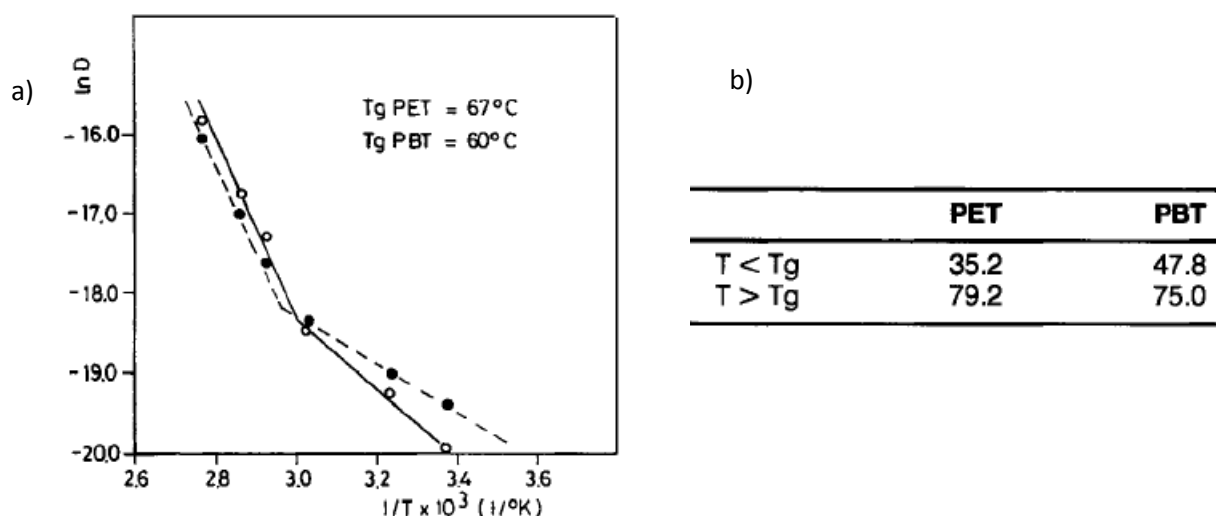


Figure 23 (a) Courbes d'Arrhenius de sorption de l'eau pour le PET et le PBT (b) Energies d'activation (kJ/mole) du procédé de transport de l'eau dans le PET et le PBT [100]

Cette figure montre bien l'évolution de la cinétique de sorption de l'eau pour le PET et le PBT en fonction de la température et met particulièrement en évidence une cinétique plus importante au dessus de la T_g . Grâce à cette étude, il est possible de conclure que le comportement d'un polyester face à la dégradation hydrolytique à température ambiante sera influencé par la valeur de sa T_g , et par conséquent par le fait que sa T_g soit inférieure ou supérieure à la température ambiante.

Tsuji *et al.* [96, 101, 102] ont mis en évidence l'influence des températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f en étudiant la dégradation hydrolytique d'un film de PLA cristallin à différentes températures, à 37°C soit en dessous de la T_g , à 90°C soit entre la T_g et la T_f , et à 200°C soit au dessus de la T_f . L'évolution des masses molaires obtenues dans ces trois différentes conditions est récapitulée sur la Figure 24.

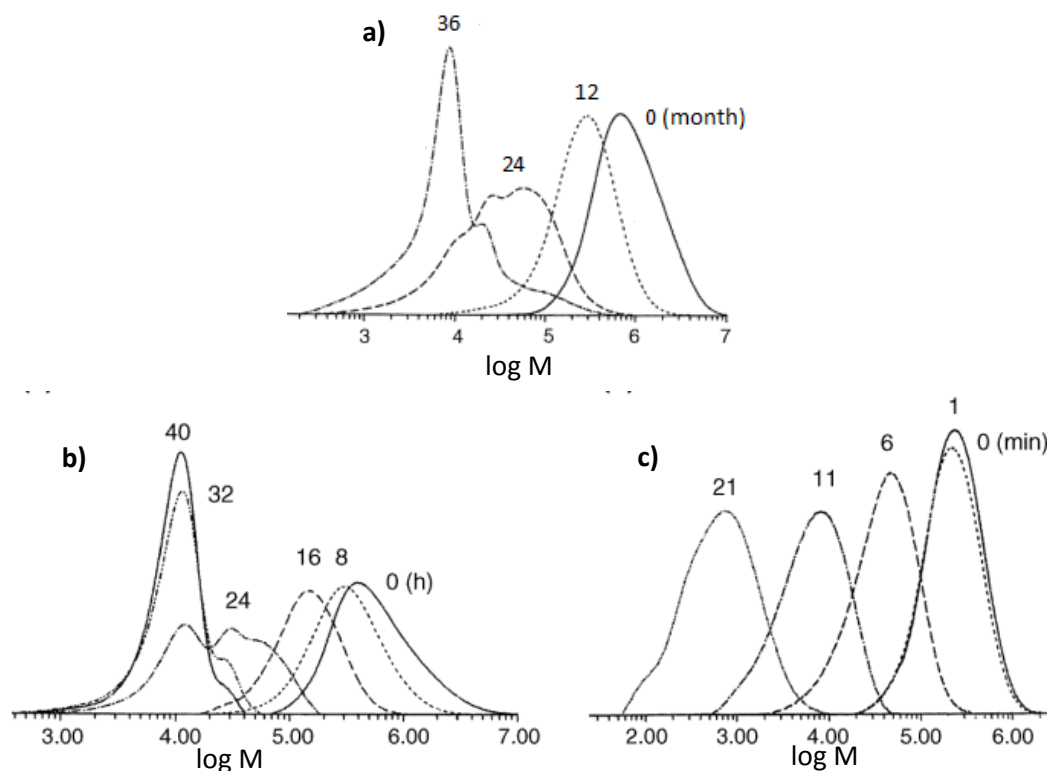


Figure 24 Evolution de la masse molaire lors de la dégradation hydrolytique du PLA en fonction du temps à différentes températures a) 37°C, b) 97°C, c) 200°C [89]

Cette Figure 24 montre bien l'influence des températures sur la dégradation hydrolytique du PLA en mettant en évidence des vitesses de dégradation très différentes dans chaque cas. En effet, à 37°C donc en dessous de la T_g du PLA, l'évolution de la masse molaire est suivie sur 36 mois. Celle-ci reste élevée jusqu'à 12 mois, indiquant une durée de vie des produits assez importante à une température de 37°C.

A 90°C, c'est-à-dire entre la T_g et la T_f du PLA, l'évolution de la masse molaire est observée sur 40h, l'échelle d'étude est donc totalement différente de la précédente. La dégradation hydrolytique du PLA est rapide à cette température et met en évidence l'influence de la température de transition vitreuse du PLA.

Enfin, à 200°C, c'est-à-dire au dessus de la T_f du PLA, la masse molaire est mesurée jusqu'à 21 minutes, la dégradation est donc encore plus rapide au dessus de la T_f , à l'état fondu du polymère.

A partir de l'analyse CES, il est possible de conclure que la T_g est importante dans la dégradation hydrolytique des polyesters à l'état solide et notamment par rapport au fait qu'elle soit inférieure ou supérieure à la température ambiante pour la durée de vie des matériaux dans des conditions standards. Aussi, la dégradation hydrolytique est fortement accélérée au dessus de la température

de fusion, qui entre principalement en jeu lors de la mise en œuvre des matériaux. C'est pourquoi il est si important de sécher les matériaux avant la mise en œuvre.

Si on s'intéresse au profil des courbes obtenues, on remarque que les déplacements des pics se font en globalité, indiquant un mécanisme d'érosion en masse. Sur la Figure 24 a) et b), c'est-à-dire lorsque le polymère est à l'état solide, des pics spécifiques dus aux chaînes des résidus cristallins apparaissent après 24 mois et 24 h de vieillissement respectivement. Par exemple, après 24 mois de vieillissement sur la Figure 24 a), des pics spécifiques sont observés à 2×10^4 et 1×10^4 g/mol. La hauteur du pic à 2×10^4 g/mol diminue comparé à celui à 1×10^4 g/mol lorsque le temps de vieillissement augmente. Ces deux pics correspondent à la masse molaire d'un ou deux repliements des chaînes des régions cristallines (cf. Figure 25). Ainsi, le changement de hauteur relative du pic indique une coupure hydrolytique au niveau des repliements de chaînes. Au contraire, sur la figure c), à 200°C donc à l'état fondu, la distribution de masse molaire est complètement déplacée vers une masse molaire plus faible, sans formation de pics spécifiques dus aux chaînes des résidus cristallins.

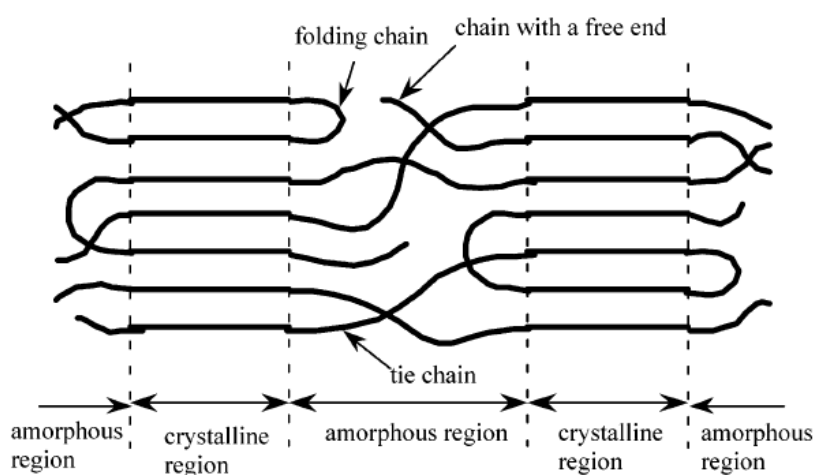


Figure 25 Représentation schématique de la structure cristalline d'un PLA avant dégradation hydrolytique [98]

Dans le cas particulier du PBS qui nous intéresse, étant donné que sa température de transition vitreuse est d'environ -30°C, celui-ci se trouve à l'état caoutchoutique à température ambiante et, comme cela a été expliqué précédemment, les molécules d'eau vont pénétrer plus facilement dans le polymère dans des conditions standards de température. Même si le PBS est un polymère semi-cristallin présentant un taux de cristallinité d'environ 30%, il va donc être sensible à l'hydrolyse lors de son utilisation.

Kanemura *et al.* [103] ont étudié l'évolution de la masse molaire du PBS en fonction du temps de dégradation dans l'eau à différentes températures, comme le montre la Figure 26.

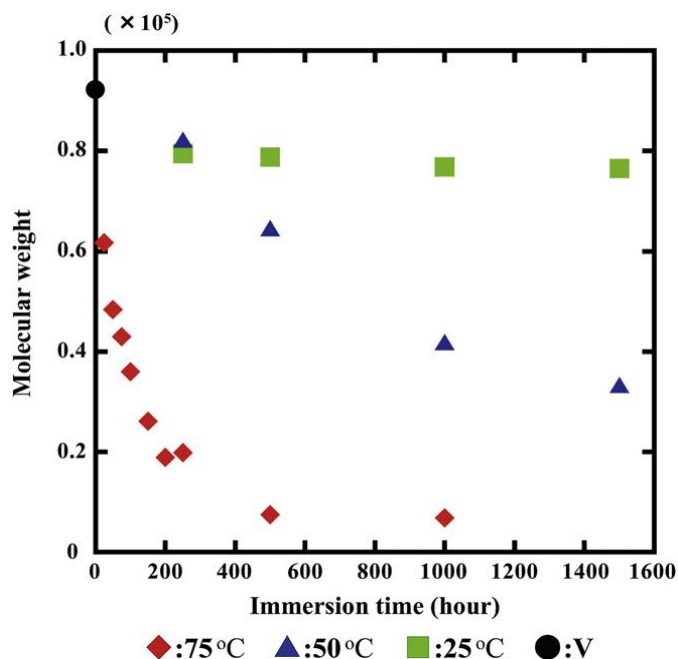


Figure 26 Masse molaire du PBS en fonction du temps d'immersion dans l'eau à différentes températures (V représente le point initial) [103]

D'après la Figure 26, la dégradation du PBS dans l'eau à 25°C reste assez faible pendant 1600h. Par contre, plus la température augmente et plus la vitesse de dégradation augmente. La dégradation hydrolytique du PBS entraîne une perte de masse molaire et la création de monomères au cours du temps, le 1,4-butanediol et l'acide succinique, comme cela a été étudié par Lindström *et al.* [104, 105]. Ces derniers auteurs ont développé une méthode d'extraction en phase solide des monomères formés lors de l'hydrolyse du PBS, qui leur a permis de quantifier la présence des deux monomères au cours du temps après dégradation dans l'eau à 37 et 70°C. Les conclusions de cette étude ont montré que les quantités de 1,4-butanediol et d'acide succinique augmentent lentement au cours du temps à 37°C, mais que la vitesse d'hydrolyse est très fortement augmentée à 70°C. En effet, les quantités de monomères formés après 12 semaines à 70°C sont environ 18 fois supérieures à celles obtenues au même temps à 37°C.

❖ Cristallinité

Les effets de la cristallinité et de la morphologie sur l'hydrolyse des polymères ont été étudiés depuis une vingtaine d'années [95, 106-114]. Comme indiqué précédemment, il est connu que la dégradation hydrolytique se produit à une vitesse plus élevée dans les régions amorphes que dans

les régions cristallines [106]. Cette vitesse de dégradation plus importante dans la région amorphe est attribuée à la diffusion facile des molécules d'eau à l'intérieur du polymère. Par exemple, Sammon *et al.* [76] ont constaté que le coefficient de diffusion de l'eau diminue environ d'un facteur 10 lorsque le taux de cristallinité d'un PET passe de 5 à 25%. Allen *et al.* [95] mentionnent que les cristallites agissent comme des barrières au gaz et à l'humidité. Le taux de cristallinité n'est donc pas sans conséquences face à l'action de l'eau.

Afin d'évaluer l'effet de la cristallinité sur la dégradation hydrolytique, les auteurs Cho *et al.* [106] ont préparé plusieurs échantillons de PBS présentant des historiques thermiques différents, conduisant à des polymères avec des structures cristallines différentes. Nous allons détailler cette étude car le cas du PBS nous intéresse particulièrement.

Quatre échantillons de PBS différents ont été préparés. Après avoir été fondus dans un moule à 150°C pendant 5 minutes, deux échantillons ont été cristallisés de façon isotherme à 25 et 60°C pendant 72h, un autre trempé dans l'eau glacée (Ice quenched) puis stocké pendant 2 semaines à température ambiante. Le dernier échantillon est l'échantillon qui a subi la trempe dans l'eau glacée puis recuit à 75°C pendant 72h dans une étuve sous vide (Annealed). Le Tableau 5 montre les propriétés thermiques et la structure cristalline des PBS préparés avec différents historiques thermiques.

Tableau 5 Propriétés thermiques et structure cristalline de PBS avec différents historiques thermiques [106]

Sample	Crystal. Temp. (°C)	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	X _c ^a (%)
Que ^b	Ice quenched	113,9	63,4	56,1
Iso-25	25	113,9	63,7	56,4
Iso-60	60	113,9	68,3	60,4
Que-Ann ^c	Annealed	113,7	78,4	69,4

^a Taux de cristallinité calculé par DSC, $\Delta H_f^0 = 110$ J/g

^b Echantillon trempé dans l'eau glacée après fusion, puis stocké 2 semaines à température ambiante

^c Recuit de l'échantillon trempé sous vide dans un four à 75°C pendant 3 jours

La cristallinité de l'échantillon recuit atteint 69%, nettement supérieure à ceux qui ont subi la trempe ou la cristallisation isotherme (56-60%), comme on pouvait s'y attendre. Cependant, les différences de cristallinité entre l'échantillon trempé et ceux cristallisés isothermiquement n'est pas très importante, ce qui peut être attribué à une vitesse de cristallisation rapide du PBS.

La Figure 27 montre les thermogrammes de ces échantillons obtenus en DSC, qui font apparaître des doubles pics de fusion. Ce comportement de multiples fusions a été décrit précédemment (cf. III.3.b) et peut être attribué à une différence dans la taille des cristaux, à des degrés de perfection différents des groupes de cristallites ou à la fonte et la recristallisation de quelques microcristaux [106, 115].

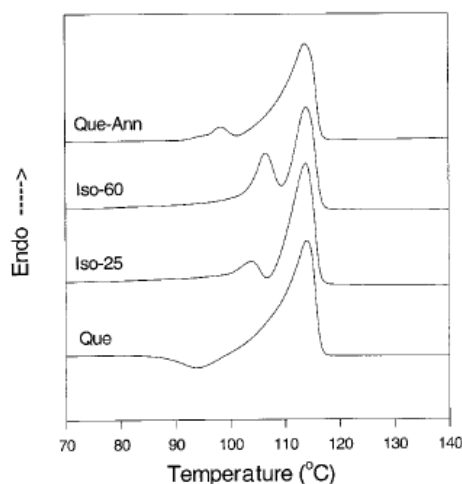


Figure 27 Thermogrammes DSC des PBS ayant subi différents traitements thermiques [106]

Afin de relier la dégradation hydrolytique à la cristallinité du PBS, une étude de perte de masse en fonction du temps a été réalisée sur les quatre échantillons, dans une solution NaOH 1N. La Figure 28 montre la perte de masse durant la dégradation hydrolytique de différents échantillons de PBS présentant des historiques thermiques différents.

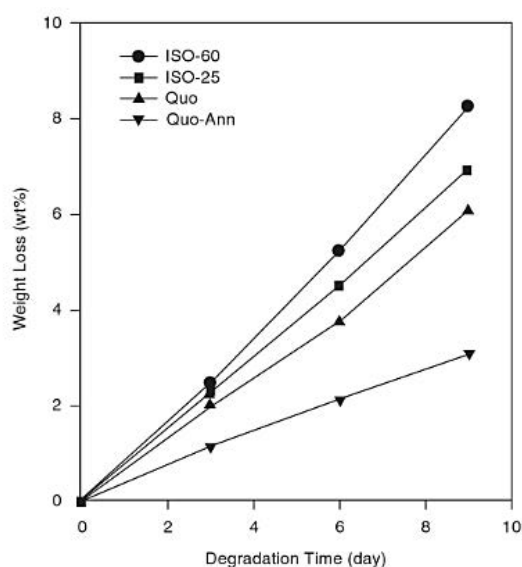


Figure 28 Perte de masse des différents échantillons de PBS en fonction du temps dans une solution NaOH 1N à 25°C [106]

D'après la Figure 28, la vitesse de dégradation de l'échantillon recuit (69% de cristallinité) est plus lente que celle des échantillons non-recuits (56-60% de cristallinité). Ce résultat montre bien que la cristallinité d'un échantillon de PBS joue un rôle important dans la vitesse de dégradation par hydrolyse. Dans le cas d'un taux de cristallinité similaire (56-60%), la vitesse de dégradation de l'échantillon trempé est plus lente que ceux cristallisés à 25 et 60°C. Ce résultat peut surprendre car on pourrait imaginer que sa microstructure moins parfaite doit induire une dégradation plus rapide que les échantillons cristallisés en isotherme. Les auteurs relient ce résultat inattendu à la structure de la morphologie cristalline.

La Figure 29 montre les photographies des PBS cristallisés à différentes températures dégradés par hydrolyse pendant 9 jours dans une solution de NaOH 1N. Ces microscopies révèlent que le centre et la circonférence des sphérolites sont dégradés en premier, en raison d'une conformation des chaînes moins ordonnée que dans les autres parties des sphérolites. Cette observation permet de comprendre pourquoi deux échantillons qui présentent le même taux de cristallinité ont des vitesses de dégradation différentes : l'échantillon de PBS cristallisé à 60°C a des sphérolites composées de fibrilles moins denses que l'échantillon ayant subi la trempe et va donc se dégrader plus vite. La structure interne des sphérolites jouent donc également un rôle important dans la dégradation hydrolytique.

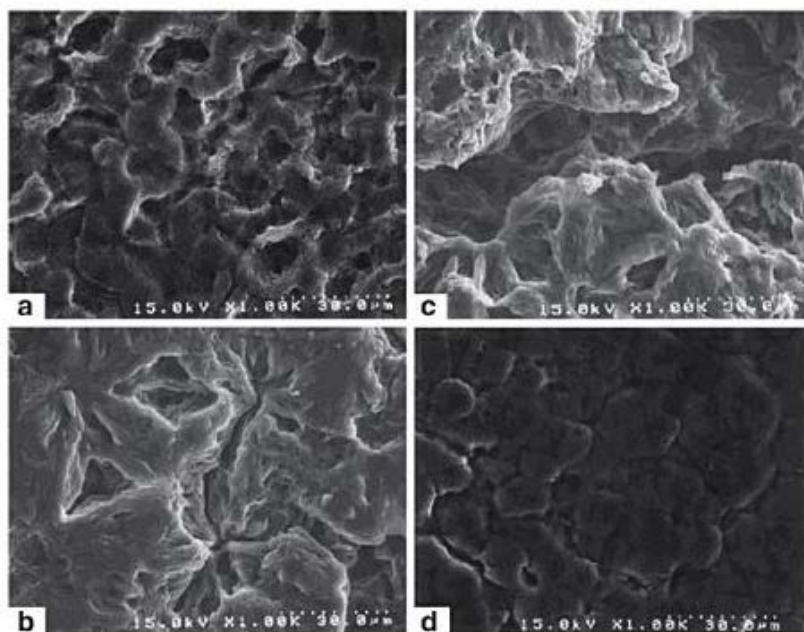


Figure 29 Photographies de microscope électronique à balayage des surfaces dégradées des échantillons de PBS cristallisés à différentes températures, après 9 jours d'hydrolyse – (a) échantillon trempé, (b) échantillon cristallisé à 25°C, (c) échantillon cristallisé à 60°C, (d) échantillon trempé puis recuit à 75°C [106]

❖ Concentration en extrémités de chaines

Les extrémités de chaines acide et alcool peuvent jouer un rôle important dans la dégradation du polymère par hydrolyse pour plusieurs raisons.

En premier lieu, l'augmentation du nombre d'extrémités de chaines formées lors de l'hydrolyse d'un polyester contribue à l'augmentation du caractère hydrophile du polymère et induit un effet physique d'augmentation de la mobilité locale qui facilite la pénétration de l'eau [116, 117].

Aussi, les extrémités de chaines acide présentes au départ dans le polymère ou formées lors des premières étapes de dégradation du polymère vont catalyser les réactions d'hydrolyse qui ont lieu par la suite [88, 114, 117]. Ravens *et al.* [114] ont mis en évidence la catalyse de la réaction d'hydrolyse du PET par les ions hydrogène ou oxonium formés par les extrémités de chaines acide carboxylique. Pour Bellanger *et al.* [88], l'auto-catalyse permettrait de justifier certaines localisations de dégradation proches des extrémités de chaines acides, particulièrement hydrophiles.

Dans le cas d'un vieillissement hydrolytique en milieu aqueux, Li *et al.* [118] ont mis en évidence le fait que cette auto-catalyse n'a pas lieu en surface des matériaux pour deux raisons. Tout d'abord, en milieu aqueux, les extrémités de chaines acide carboxylique présentes en surface sont neutralisées et perdent leur effet catalytique. Aussi, lorsque des oligomères solubles sont créés, ceux qui sont près de la surface peuvent sortir de la matrice, contrairement à ceux générés au cœur du matériau qui n'arrivent pas à diffuser à travers la matrice.

❖ Structure chimique

La structure chimique du polyester influence la dégradation hydrolytique. En effet, les structures chimiques qui permettent une diffusion de l'eau à travers le polymère présentent une dégradation plus rapide que des structures plus hydrophobes [119]. Par exemple, l'absorption d'eau et la perte de masse diminuent lorsque la longueur des sections de chaîne hydrophobes (alkyle ou aromatique) augmente. Cette diminution de la perte de masse peut être attribuée à la fois à une augmentation de l'hydrophobie du polyester mais aussi à une diminution de la concentration en liaisons esters dégradables [120].

Par exemple, les auteurs Bellenger *et al.* [88] ont montré que la vitesse de perte de masse augmente avec l'augmentation de la concentration en fonctions esters dans la chaîne de polymère, comme le montre la Figure 30.

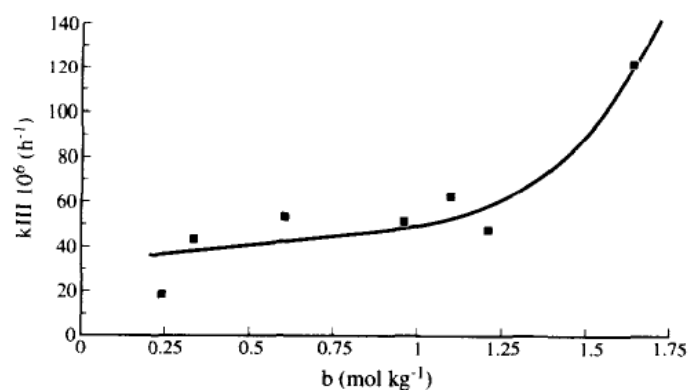


Figure 30 Constante de vitesse du premier ordre (k_{III}) de perte de masse à 100°C d'échantillons de polyester de concentrations en fonctions esters différentes (b)

Ainsi, on peut penser que pour deux polyesters synthétisés à partir de monomères ayant des longueurs de chaînes différentes, celui synthétisé avec le monomère ayant le plus grand nombre groupements méthylènes, et par conséquent moins de fonctions esters dans une chaîne de même longueur, aura une vitesse de dégradation moins importante que l'autre.

c. Conditions de synthèse : cas du catalyseur

Comme décrit par Fradet *et al.* [121], l'efficacité des catalyseurs utilisés dans les réactions de polyestérification peut être estimée à partir des constantes de demi-vitesse k . Leur classification, en accord avec les valeurs de k ($\text{mol}^{1/2} \text{kg}^{-1/2} \text{h}^{-1}$), est présentée ci-dessous, les valeurs de k étant données entre parenthèses :

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (925) > SnO (770) \approx $\text{Sn}(\text{COO})_2$ (767) > Bu_2SnO (570) > $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (515) > $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (278) > $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ (260) > $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$ = PbO (255) > Sb_2O_3 (250) > $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (215) \approx $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ (214) > $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ (186) \approx $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (181) = $\text{Cd}(\text{COO})_2$ (180)

Cette classification montre que le tetrabutoxyde de titane est de loin le catalyseur le plus efficace.

Jacquel *et al.* [21] ont également comparé l'efficacité de différents catalyseurs organométalliques lors de la synthèse du PBS et les ont classés dans l'ordre suivant, $\text{Ti} \gg \text{Zr} \approx \text{Sn} > \text{Hf} > \text{Sb} > \text{Bi}$, ce qui concorde bien avec les résultats cités précédemment. En plus de l'efficacité des catalyseurs lors de la synthèse, ces auteurs ont relié leur nature à la dégradation du PBS à température ambiante, comme le montre la Figure 31.

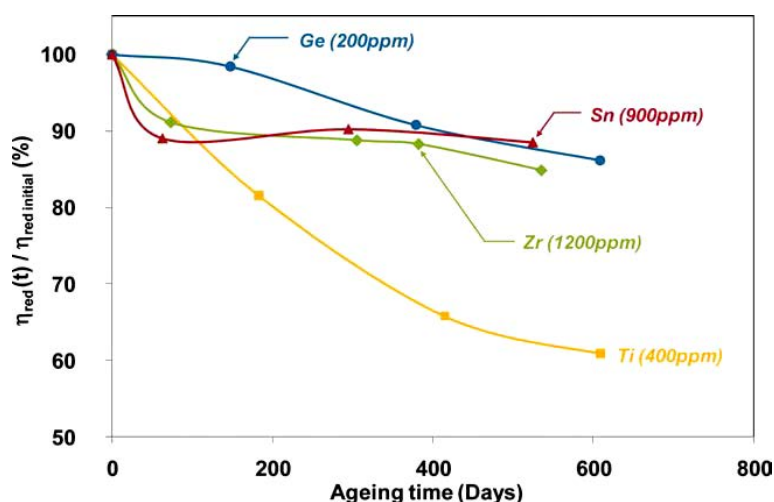


Figure 31 Influence du catalyseur dans la dégradation hydrolytique du PBS stockés dans des conditions douces à température et taux d'humidité ambiants

Cette étude montre que le catalyseur utilisé lors de la synthèse du PBS a un rôle important dans la dégradation et que le titane, qui est le catalyseur le plus efficace lors de la synthèse du polymère, est également celui qui accélère le plus la dégradation, contrairement au zirconium ou à l'étain qui sont beaucoup moins actifs, comme pour la synthèse. Cependant, d'autres paramètres sont à prendre en compte, tels que la concentration en extrémités de chaînes acide, présentée dans le Tableau 6. En effet, l'utilisation des différents catalyseurs conduit à des concentrations en extrémités de chaînes acide différentes qui elles-mêmes catalysent la réaction de dégradation hydrolytique. Il est alors difficile de conclure quant à l'action du catalyseur, qui est soit impliqué directement dans la réaction de dégradation hydrolytique même dans des conditions douces, soit impliqué indirectement à travers la formation d'un nombre plus ou moins important de fonctions acide lors de la synthèse.

Tableau 6 Taux de fonctions acides terminales initiales de PBS synthétisés à partir de différents catalyseurs [21]

Catalyseur	ppm ^a	η_{red}^b (mL/g)	Mn (g/mol)	CC ^c (μ_{eq}/g)
Ti(OBu) ₄	400	190	31700	86
Zr(OBu) ₄	1200	205	47700	53
Sn(Oct) ₂	900	174	42900	43
GeO ₂ /lactic acid	200	173	48100	27

^a Le taux de catalyseur est exprimé en ppm de métal c'est-à-dire en masse de titane par rapport à la masse finale théorique de PBS

^b Viscosité réduite mesurée en solution dans le mélange 50:50 phénol:orthodichlorobenzène

^c Taux de fins de chaînes acide carboxylique

V. Conclusion du chapitre 1

Ce chapitre a permis de présenter le caractère potentiellement 100% biosourcé du PBS, qui en fait un polymère d'avenir s'inscrivant dans le contexte actuel de développement durable. Ses propriétés mécaniques similaires à celles des polyoléfines en font également un bon candidat pour des applications comme l'emballage. Néanmoins, les lacunes les plus importantes de ce polyester sont sa sensibilité à l'hydrolyse, qui peut avoir des conséquences désastreuses sur les propriétés mécaniques au cours du temps même dans des conditions douces de température et d'humidité, mais aussi son manque de rigidité.

Dans les chapitres suivants, un intérêt particulier sera porté sur l'étude de la dégradation hydrolytique du PBS dans différentes conditions de température et d'humidité, mais aussi sur l'amélioration de sa stabilité face à l'hydrolyse. On s'intéressera également à l'amélioration de ses propriétés mécaniques.

Références bibliographiques

1. *Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)*. [cited 2013 27 August]; Available from: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20121120170458-final_plasticsthefacts_nov2012_en_web_resolution.pdf.
2. Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L., *Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems*. Prog. Polym. Sci., 2009. **34**(2): p. 125-155.
3. *European Bioplastics*. [cited 2013 27 August]; Available from: http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2013/publications/EuBP_FactsFigures_bioplastics_2013.pdf.
4. Willke, T.; Vorlop, K.D., *Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2004. **66**(2): p. 131-142.
5. Cukalovic, A.; Stevens, C.V., *Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: a marriage of renewable resources and chemical technology*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2008. **2**(6): p. 505-529.
6. Xu, J.; Guo, B.-H., *Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications*. *Plastics from Bacteria*, Chen, G.G.-Q., Editor. 2010, Springer Berlin / Heidelberg. p. 347-388.
7. Bechthold, I.; Bretz, K.; Kabasci, S.; Kopitzky, R.; Springer, A., *Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources*. Chem. Eng. Technol., 2008. **31**(5): p. 647-654.
8. Song, H.; Lee, S.Y., *Production of succinic acid by bacterial fermentation*. Enzyme Microb. Technol., 2006. **39**(3): p. 352-361.
9. McKinlay, J.; Vieille, C.; Zeikus, J., *Prospects for a bio-based succinate industry*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2007. **76**(4): p. 727-740.
10. Landucci, R.; Goodman, B.; Wyman, C., *Methodology for evaluating the economics of biologically producing chemicals and materials from alternative feedstocks*. Appl. Biochem. Biotechnol., 1994. **45-46**(1): p. 677-696.
11. Zeikus, J.G.; Jain, M.K.; Elankovan, P., *Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1999. **51**(5): p. 545-552.
12. Tachibana, Y.; Masuda, T.; Funabashi, M.; Kunioka, M., *Chemical Synthesis of Fully Biomass-Based Poly(butylene succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio*. Biomacromolecules, 2010. **11**(10): p. 2760-2765.
13. Andersson, C., *Biobased production of succinic acid by Escherichia coli fermentation*, in *Department of Chemical Engineering and Geoscience*. PhD Thesis, 2009, Luleå University of Technology Luleå.
14. *BioAmber - Chemistry inspired by nature*. [cited 2013 14 October]; Available from: <http://www.bio-amber.com/bioamber/en/company/history>.
15. *Reverdia - Commercializing Biosuccinium™ Sustainable Succinic Acid*. [cited 2013 14 October]; Available from: <http://www.reverdia.com/about/>.
16. *BASF and CSM establish 50-50 joint venture for biobased succinic acid*. 2012 [cited 2013 14 October]; Available from: http://basf.com/group/corporate/en/function/conversions:/publish/content/news-and-media-relations/news-releases/downloads/2012/P444_BASF_Purac_2012_Oct4_e.pdf.
17. *Myriant - Bio-succinic Acid*. [cited 2013 14 October]; Available from: <http://www.myriant.com/products/bio-succinic-acid.cfm>.
18. Morgan, M. *The evolution continues*. ICIS Chemical Business 2004.
19. Carothers, W.H.; Arvin, G.A., *Studies on polymerization and ring formation II. Poly-esters*. Journ. Am. Chem. Soc., 1929. **51**: p. 10.

20. Flory, P.J.; Leutner, F.S., Method of preparing linear polyesters, 2,589,687
21. Jacquel, N.; Freyermouth, F.; Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Pascault, J.P.; Fuertes, P.; Saint-Loup, R., *Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 2011. **49**(24): p. 5301-5312.
22. Mochizuki, M.; Mukai, K.; Yamada, K.; Ichise, N.; Murase, S.; Iwaya, Y., *Structural Effects upon Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s*. Macromolecules, 1997. **30**(24): p. 7403-7407.
23. Yang, J.; Zhang, S.; Liu, X.; Cao, A., *A study on biodegradable aliphatic poly(tetramethylene succinate): the catalyst dependences of polyester syntheses and their thermal stabilities*. Polym. Degrad. Stab., 2003. **81**: p. 1-7.
24. Ahn, B.D.; Kim, S.H.; Kim, Y.H.; Yang, J.S., *Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol*. J. Appl. Polym. Sci., 2001. **82**(11): p. 2808-2826.
25. Takiyama, E.; Fujimaki, T.; Seki, S.; Hokari, T.; Hatano, Y., Method for manufacturing biodegradable high molecular aliphatic polyester, (Showa Highpolymer Co., Ltd) US 5,310,782
26. Takiyama, E.; Niikura, I.; Hatano, Y., Method for producing saturated polyester, (Showa Highpolymer Co., Ltd.,) US 5,306,787
27. Ishii, M.; Okazaki, M.; Shibasaki, Y.; Ueda, M.; Teranishi, T., *Convenient Synthesis of Aliphatic Polyesters by Distannoxane-Catalyzed Polycondensation*. Biomacromolecules, 2001. **2**(4): p. 1267-1270.
28. Zhu, C.; Zhang, Z.; Liu, Q.; Wang, Z.; Jin, J., *Synthesis and biodegradation of aliphatic polyesters from dicarboxylic acids and diols*. J. Appl. Polym. Sci., 2003. **90**(4): p. 982-990.
29. Sun, J.; Liao, S.-R.; Lu, M.; Liu, J.-L.; Tan, H.-M.; Luo, Y.-J., *Thermal stability of aliphatic polyesters*. Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering, 2007. **23**(6): p. 144-147.
30. Tserki, V.; Matzinos, P.; Pavlidou, E.; Vachliotis, D.; Panayiotou, C., *Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)*. Polym. Degrad. Stab., 2006. **91**(2): p. 367-376.
31. Tserki, V.; Matzinos, P.; Pavlidou, E.; Panayiotou, C., *Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. Synthesis and characterization of chain extended poly(butylene succinate-co-butylene adipate)*. Polym. Degrad. Stab., 2006. **91**(2): p. 377-384.
32. Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P., *Chain extension of polyesters PET and PBT with N,N'-bis (glycidyl ester) pyromellitimides. I*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 1995. **33**(10): p. 1705-1714.
33. Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P., *Chain extension of polyesters PET and PBT with two new diimidodiepoxides. II*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 1996. **34**(7): p. 1337-1342.
34. Haralabakopoulos, A.A.; Tsiourvas, D.; Paleos, C.M., *Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides*. J. Appl. Polym. Sci., 1999. **71**(13): p. 2121-2127.
35. Fenouillot, F.; Hedreul, C.; Forsythe, J.; Pascault, J.-P., *Reaction and miscibility of two diepoxides with poly(ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci., 2003. **87**(12): p. 1995-2003.
36. Karayannidis, G.P.; Psalida, E.A., *Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline)*. J. Appl. Polym. Sci., 2000. **77**(10): p. 2206-2211.
37. Tuominen, J.; Seppälä, J.V., *Synthesis and Characterization of Lactic Acid Based Poly(ester-amide)*. Macromolecules, 2000. **33**(10): p. 3530-3535.
38. Tuominen, J.; Kylmä, J.; Seppälä, J., *Chain extending of lactic acid oligomers. 2. Increase of molecular weight with 1,6-hexamethylene diisocyanate and 2,2'-bis(2-oxazoline)*. Polymer, 2002. **43**(1): p. 3-10.

39. Kylmä, J.; Tuominen, J.; Helminen, A.; Seppälä, J., *Chain extending of lactic acid oligomers. Effect of 2,2'-bis(2-oxazoline) on 1,6-hexamethylene diisocyanate linking reaction*. Polymer, 2001. **42**(8): p. 3333-3343.
40. Huang, C.Q.; Luo, S.Y.; Xu, S.Y.; Zhao, J.B.; Jiang, S.L.; Yang, W.T., *Catalyzed chain extension of poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate) with 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline)*. J. Appl. Polym. Sci., 2010. **115**(3): p. 1555-1565.
41. Néry, L.; Lefebvre, H.; Fradet, A., *Chain Extension of Carboxy-Terminated Aliphatic Polyamides and Polyesters by Arylene and Pyridylene Bisoxazolines*. Macromol. Chem. Phys., 2004. **205**(4): p. 448-455.
42. Fujimaki, T., *Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction*. Polym. Degrad. Stab., 1998. **59**(1-3): p. 209-214.
43. Zhao, J.B.; Li, K.Y.; Yang, W.T., *Chain extension of polybutylene adipate and polybutylene succinate with adipoyl- and terephthaloyl-biscaprolactamate*. J. Appl. Polym. Sci., 2007. **106**(1): p. 590-598.
44. Loontjens, T.; Pauwels, K.; Derks, F.; Neilen, M.; Sham, C.k.; Serné, M., *The action of chain extenders in nylon-6, PET, and model compounds*. J. Appl. Polym. Sci., 1997. **65**(9): p. 1813-1819.
45. Incarnato, L.; Scarfato, P.; Di Maio, L.; Acierno, D., *Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion*. Polymer, 2000. **41**(18): p. 6825-6831.
46. Azim, H.; Dekhterman, A.; Jiang, Z.; Gross, R.A., *Candida antarctica lipase B-catalyzed synthesis of poly(butylene succinate): Shorter chain building blocks also work*. Biomacromolecules, 2006. **7**(11): p. 3093-3097.
47. Gan, Z.; Abe, H.; Kurokawa, H.; Doi, Y., *Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly(butylene succinate) (PBS) and Its Copolyesters*. Biomacromolecules, 2001. **2**(2): p. 605-613.
48. Ichikawa, Y.; Kondo, H.; Igarashi, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K.; Washiyama, J., *Crystal structures of α and β forms of poly(tetramethylene succinate)*. Polymer, 2000. **41**(12): p. 4719-4727.
49. Ichikawa, Y.; Suzuki, J.; Washiyama, J.; Moteki, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K., *Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate)*. Polymer, 1994. **35**(15): p. 3338-3339.
50. Ichikawa, Y.; Mizukoshi, T., *Bionolle (Polybutylenesuccinate)*, in *Synthetic Biodegradable Polymers*, Rieger, B., et al., Editors. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 285-313.
51. Miyata, T.; Masuko, T., *Crystallization behaviour of poly(tetramethylene succinate)*. Polymer, 1998. **39**(6-7): p. 1399-1404.
52. Yoo, E.S.; Im, S.S., *Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1999. **37**(13): p. 1357-1366.
53. Yasuniwa, M.; Satou, T., *Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). I. Thermal analysis of melt-crystallized samples*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2002. **40**(21): p. 2411-2420.
54. Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Satou, T.; Iura, K., *Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). II. Thermal analysis of isothermal crystallization and melting process*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(15): p. 2039-2047.
55. Qiu, Z.; Komura, M.; Ikehara, T.; Nishi, T., *DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate)*. Polymer, 2003. **44**(26): p. 7781-7785.
56. Wang, X.; Zhou, J.; Li, L., *Multiple melting behavior of poly(butylene succinate)*. Eur. Polym. J., 2007. **43**(8): p. 3163-3170.
57. Papageorgiou, G.Z.; Bikiaris, D.N., *Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study*. Polymer, 2005. **46**(26): p. 12081-12092.

58. Liu, T.; Petermann, J.; He, C.; Liu, Z.; Chung, T.-S., *Transmission Electron Microscopy Observations on Lamellar Melting of Cold-Crystallized Isotactic Polystyrene*. *Macromolecules*, 2001. **34**(13): p. 4305-4307.
59. Duan, Y.; Zhang, J.; Shen, D.; Yan, S., *In Situ FTIR Studies on the Cold-Crystallization Process and Multiple Melting Behavior of Isotactic Polystyrene*. *Macromolecules*, 2003. **36**(13): p. 4874-4879.
60. Al-Hussein, M.; Strobl, G., *The Melting Line, the Crystallization Line, and the Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polystyrene*. *Macromolecules*, 2002. **35**(5): p. 1672-1676.
61. Xu, H.; Cebe, P., *Heat Capacity Study of Isotactic Polystyrene: Dual Reversible Crystal Melting and Relaxation of Rigid Amorphous Fraction*. *Macromolecules*, 2004. **37**(8): p. 2797-2806.
62. Wang, Z.G.; Hsiao, B.S.; Sauer, B.B.; Kampert, W.G., *The nature of secondary crystallization in poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer*, 1999. **40**(16): p. 4615-4627.
63. Bonnet, M.; Rogausch, K.D.; Petermann, J., *The endothermic "annealing peak" of poly(phenylene sulfide) and poly(ethylene terephthalate)*. *Colloid Polym. Sci.*, 1999. **277**(6): p. 513-518.
64. Shafee, E.E., *Effect of aging on the mechanical properties of cold-crystallized poly(trimethylene terephthalate)*. *Polymer*, 2003. **44**(13): p. 3727-3732.
65. Schwarz, I.; Stranz, M.; Bonnet, M.; Petermann, J., *Changes of mechanical properties in cold-crystallized syndiotactic polypropylene during aging*. *Colloid Polym. Sci.*, 2001. **279**(5): p. 506-512.
66. Liu, T.; Yan, S.; Bonnet, M.; Lieberwirth, I.; Rogausch, K.D.; Petermann, J., *DSC and TEM investigations on multiple melting phenomena in isotactic polystyrene*. *J. Mater. Sci.*, 2000. **35**(20): p. 5047-5055.
67. Xu, J.; Guo, B.-H., *Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization*. *Biotechnol. J.*, 2010. **5**(11): p. 1149-1163.
68. Xu, Y.; Xu, J.; Liu, D.; Guo, B.; Xie, X., *Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008. **109**(3): p. 1881-1889.
69. Park, J.W.; Kim, D.K.; Im, S.S., *Crystallization behaviour of poly(butylene succinate) copolymers*. *Polym. Int.*, 2002. **51**(3): p. 239-244.
70. Nikolic, M.S.; Djonlagic, J., *Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2001. **74**(2): p. 263-270.
71. Nikolic, M.S.; Poleti, D.; Djonlagic, J., *Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene fumarate)s*. *Eur. Polym. J.*, 2003. **39**(11): p. 2183-2192.
72. Moore, G.F.; Saunders, S.M., *Advances in Biodegradable Polymers*. 1997: Rapra Technology Limited.
73. Shogren, R., *Water vapor permeability of biodegradable polymers*. *J Environ Polym Degr*, 1997. **5**(2): p. 91-95.
74. Verdu, J., *Action de l'eau sur les plastiques*, in *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites*. 2000. p. AM 3 165.
75. Verdu, J., *Différents types de vieillissement chimique des plastiques*, in *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites*. 2002. p. AM 3 152.
76. Sammon, C.; Yarwood, J.; Everall, N., *A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols*. *Polymer*, 2000. **41**(7): p. 2521-2534.
77. Bárány, T.; Karger-Kocsis, J.; Czigány, T., *Effect of hygrothermal aging on the essential work of fracture response of amorphous poly(ethylene terephthalate) sheets*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003. **82**(2): p. 271-278.
78. Comyn, J., *Polymer permeability*. 1985, London: Kluwer academic Pub.
79. Fieldson, G.T.; Barbari, T.A., *The use of FTi.r.-a.t.r. spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers*. *Polymer*, 1993. **34**(6): p. 1146-1153.

80. Bove, L.; D'Aniello, C.; Gorrasi, G.; Guadagno, L.; Vittoria, V., *Transport properties of dichloromethane in glassy polymers. VI. Poly(ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci., 1996. **62**(7): p. 1035-1041.
81. Bove, L.; D'Aniello, C.; Gorrasi, G.; Guadagno, L.; Vittoria, V., *Transport properties of the mesomorphic form of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, 1996. **37**(23): p. 5309-5311.
82. Ruvolo-Filho, A.; De Carvalho, G.M., *Correlation between crystallinity, sorption properties, and some infrared bands in the spectra of poly(ethylene terephthalate) films*. Journal of Macromolecular Science, Part B, 1996. **35**(2): p. 255-264.
83. Rueda, D.R.; Varkalis, A., *Water sorption/desorption kinetics in poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) and poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. **33**(16): p. 2263-2268.
84. Kloppers, M.J.; Bellucci, F.; Latanision, R.M.; Brennan, J.E., *Transport and dielectric properties of poly(ethylene terephthalate) as determined via electrochemical techniques*. J. Appl. Polym. Sci., 1993. **48**(12): p. 2197-2205.
85. Bellucci, F.; Nicodemo, L., *Water Transport in Organic Coatings*. Corrosion, 1993. **49**(3): p. 235-247.
86. Hosseini, S.S.; Taheri, S.; Zadhoush, A.; Mehrabani-Zeinabad, A., *Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci., 2007. **103**(4): p. 2304-2309.
87. Launay, A.; Thominet, F.; Verdu, J., *Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study*. Polym. Degrad. Stab., 1999. **63**(3): p. 385-389.
88. Bellenger, V.; Ganem, M.; Mortaigne, B.; Verdu, J., *Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters*. Polym. Degrad. Stab., 1995. **49**(1): p. 91-97.
89. Tsuji, H., *Hydrolytic Degradation*, in *Poly(Lactic Acid)*. 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 343-381.
90. Li, S.; Garreau, H.; Vert, M., *Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly(α -hydroxy acids) in aqueous media*. J. Mater. Sci.: Mater. Med., 1990. **1**(4): p. 198-206.
91. Li, S.M.; Garreau, H.; Vert, M., *Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-(α -hydroxy acids) in aqueous media*. J. Mater. Sci.: Mater. Med., 1990. **1**(3): p. 123-130.
92. Burkersroda, F.v.; Schedl, L.; Göpferich, A., *Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion*. Biomaterials, 2002. **23**(21): p. 4221-4231.
93. Hakkarainen, M., *Aliphatic Polyesters: Abiotic and Biotic Degradation and Degradation Products*, in *Degradable Aliphatic Polyesters*. 2002, Springer Berlin Heidelberg. p. 113-138.
94. Hakkarainen, M.; Albertsson, A.-C.; Karlsson, S., *Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of hydroxyacids in simulated in vivo degradation of homo- and copolymers of PLA and PGA*. Polym. Degrad. Stab., 1996. **52**(3): p. 283-291.
95. Allen, N.S.; Edge, M.; Mohammadian, M.; Jones, K., *Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity*. Eur. Polym. J., 1991. **27**(12): p. 1373-1378.
96. Tsuji, H.; Mizuno, A.; Ikada, Y., *Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution*. J. Appl. Polym. Sci., 2000. **77**(7): p. 1452-1464.
97. Tsuji, H.; Ishida, T., *Poly(L-lactide). X. Enhanced surface hydrophilicity and chain-scission mechanisms of poly(L-lactide) film in enzymatic, alkaline, and phosphate-buffered solutions*. J. Appl. Polym. Sci., 2003. **87**(10): p. 1628-1633.
98. Tsuji, H.; Ikarashi, K., *In Vitro Hydrolysis of Poly(L-lactide) Crystalline Residues as Extended-Chain Crystallites: II. Effects of Hydrolysis Temperature*. Biomacromolecules, 2004. **5**(3): p. 1021-1028.

99. Tsuji, H.; Ikarashi, K., *In vitro hydrolysis of poly(l-lactide) crystalline residues as extended-chain crystallites: III. Effects of pH and enzyme*. Polym. Degrad. Stab., 2004. **85**(1): p. 647-656.
100. Bastioli, C.; Guanella, I.; Romano, G., *Effects of water sorption on the physical properties of PET, PBT, and their long fibers composites*. Polym. Compos., 1990. **11**(1): p. 1-9.
101. Tsuji, H.; Nakahara, K.; Ikarashi, K., *Poly(L-Lactide), 8. High-Temperature Hydrolysis of Poly(L-Lactide) Films with Different Crystallinities and Crystalline Thicknesses in Phosphate-Buffered Solution*. Macromol. Mater. Eng., 2001. **286**(7): p. 398-406.
102. Tsuji, H.; Daimon, H.; Fujie, K., *A New Strategy for Recycling and Preparation of Poly(l-lactic acid): Hydrolysis in the Melt*. Biomacromolecules, 2003. **4**(3): p. 835-840.
103. Kanemura, C.; Nakashima, S.; Hotta, A., *Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing*. Polym. Degrad. Stab., 2012. **97**(6): p. 972-980.
104. Lindström, A.; Albertsson, A.-C.; Hakkarainen, M., *Quantitative determination of degradation products an effective means to study early stages of degradation in linear and branched poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate)*. Polym. Degrad. Stab., 2004. **83**(3): p. 487-493.
105. Lindström, A.; Albertsson, A.-C.; Hakkarainen, M., *Development of a solid-phase extraction method for simultaneous extraction of adipic acid, succinic acid and 1,4-butanediol formed during hydrolysis of poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate)*. Journal of Chromatography A, 2004. **1022**(1-2): p. 171-177.
106. Cho, K.; Lee, J.; Kwon, K., *Hydrolytic degradation behavior of poly(butylene succinate)s with different crystalline morphologies*. J. Appl. Polym. Sci., 2001. **79**(6): p. 1025-1033.
107. Tsuji, H.; Ikada, Y., *Blends of crystalline and amorphous poly(lactide). III. Hydrolysis of solution-cast blend films*. J. Appl. Polym. Sci., 1997. **63**(7): p. 855-863.
108. Vert, M.; Li, S.; Garreau, H., *More about the degradation of LA/GA-derived matrices in aqueous media*. J. Controlled Release. **16**(1-2): p. 15-26.
109. Cam, D.; Hyon, S.-h.; Ikada, Y., *Degradation of high molecular weight poly(l-lactide) in alkaline medium*. Biomaterials, 1995. **16**(11): p. 833-843.
110. Allen, N.S.; Edge, M.; Mohammadian, M.; Jones, K., *Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly(ethylene terephthalate)*. Polym. Degrad. Stab., 1994. **43**(2): p. 229-237.
111. Allen, N.S.; Edge, M.; Mohammadian, M.; Jones, K., *UV and thermal hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): importance of hydroperoxides and benzophenone end groups*. Polym. Degrad. Stab., 1993. **41**(2): p. 191-196.
112. Edge, M.; Hayes, M.; Mohammadian, M.; Allen, N.S.; Jewitt, T.S.; Brems, K.; Jones, K., *Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation*. Polym. Degrad. Stab., 1991. **32**(2): p. 131-153.
113. Golike, R.C.; Lasoski, S.W., *Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) films*. The Journal of Physical Chemistry, 1960. **64**(7): p. 895-898.
114. Ravens, D.A.S.; Ward, I.M., *Chemical reactivity of polyethylene terephthalate. Hydrolysis and esterification reactions in the solid phase*. Transactions of the Faraday Society, 1961. **57**: p. 150-159.
115. Pae, K.D., *γ - α Solid-solid transition of isotactic polypropylene*. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1968. **6**(4): p. 657-663.
116. Ballara, A.; Verdu, J., *Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate*. Polym. Degrad. Stab., 1989. **26**(4): p. 361-374.
117. Bélan, F.; Bellenger, V.; Mortaigne, B., *Hydrolytic stability of unsaturated polyester networks with controlled chain ends*. Polym. Degrad. Stab., 1997. **56**(1): p. 93-102.
118. Scott, G., *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 2002: Springer.

119. Eldsäter, C.; Albertsson, A.C.; Karlsson, S., *Impact of degradation mechanisms on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) during composting*. Acta Polym., 1997. **48**(11): p. 478-483.
120. Nagata, M.; Kiyotsukuri, T.; Ibuki, H.; Tsutsumi, N.; Sakai, W., *Synthesis and enzymatic degradation of regular network aliphatic polyesters*. Reactive and Functional Polymers, 1996. **30**(1-3): p. 165-171.
121. Fradet, A.; Maréchal, E., *Kinetics and mechanisms of polyesterifications*, in *Polymerizations and Polymer Properties*. 1982, Springer Berlin Heidelberg. p. 51-142.

Chapitre 2

Etude de vieillissement du poly(butylène succinate)

Sommaire

I.	Introduction.....	68
II.	Etude expérimentale du vieillissement hydrolytique du PBS	68
1.	Polymères et facteurs d'hydrolyse étudiés	68
a.	Polymères étudiés	68
b.	Etude préliminaire	69
c.	Procédure de vieillissement	70
2.	Evaluation de la dégradation des polymères dans les différentes conditions de stockage.....	71
a.	Evolution des fins de chaînes	72
b.	Evolution de la cristallinité et des propriétés thermiques	75
c.	Caractérisation de la dégradation en surface par microscopie électronique à balayage	77
3.	Evolution de la masse molaire	78
a.	Suivi de la viscosité réduite	78
b.	Masse molaire moyenne en nombre des PBS en vieillissement	80
4.	Etude des oligomères du PBS	87
5.	Impact sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques.....	94
6.	Rôle du catalyseur dans la dégradation	97
a.	Elimination du catalyseur	97
b.	Neutralisation du catalyseur	98
III.	Conclusion du chapitre 2	100
	Références bibliographiques	101

I. Introduction

La dégradation hydrolytique du PBS a clairement été mise en évidence dans l'étude bibliographique réalisée au chapitre 1. Nous n'avons cependant pas trouvé d'informations concernant la variation de propriétés d'usage telles que les propriétés mécaniques par exemple, induite par ces dégradations. Afin de mieux comprendre le comportement du PBS face à cette hydrolyse chimique et l'impact sur les propriétés mécaniques du PBS, une étude expérimentale a été réalisée.

II. Etude expérimentale du vieillissement hydrolytique du PBS

1. Polymères et facteurs d'hydrolyse étudiés

Cette étude expérimentale de l'hydrolyse du PBS a porté essentiellement sur deux paramètres : le type de catalyseur utilisé pour la polymérisation du polyester et les conditions d'exposition. En complément, pour estimer l'influence de la structure chimique, nous avons synthétisé un échantillon de poly(butylène adipate) (PBA).

a. Polymères étudiés

D'après l'étude bibliographique réalisée, la longueur de chaîne des monomères peut avoir une influence sur le caractère plus ou moins hydrophobe du polyester. En effet, plus la longueur du segment alkyle sera grande et plus le polyester sera hydrophobe. Pour caractériser cet effet, deux polyesters ont été synthétisés : un poly(butylène succinate) (PBS) classique synthétisé avec du titane comme catalyseur à hauteur de 400 ppm et un poly(butylène adipate) (PBA) synthétisé dans les mêmes conditions avec 400 ppm de titane. Le PBA est un polyester synthétisé à partir de 1,4-butanediol et d'acide adipique, qui possède six carbones dans la chaîne carbonée, alors que l'acide succinique qui permet de synthétiser le PBS n'en possède que quatre.

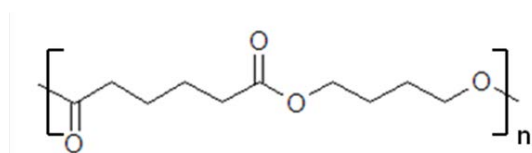


Figure 1 Formule chimique du poly(butylène adipate)

Il était également intéressant d'évaluer l'influence de deux catalyseurs différents au cours de cette étude. Un PBS a été synthétisé avec 800 ppm de zirconium comme catalyseur pour le comparer au PBS décrit précédemment (400 ppm de titane). La quantité de catalyseur est plus importante pour le

PBS catalysé au zirconium, 800 ppm contre 400 ppm, afin de garder une durée de synthèse raisonnable. Néanmoins, le zirconium devrait avoir un effet moins important que le titane dans la dégradation du PBS [1].

Les conditions de synthèse des polyesters sont présentées dans l'annexe 1.

Tableau 1 Taux de catalyseur mesuré par analyse élémentaire des différents échantillons de PBS et PBA

Polymère	Fournisseur	Référence	Taux de métal catalytique (ppm) ^a				
			Ti	Sb	Sn	Ge	Zr
PBS	Mitsubishi	AZ91T				200	
		AZ71TN				185	
	Ire Chemical	EnPol 4560J	328	406	310		
		EnPol 4560	332	331	316		
	INSA	PBS-200Ti	200				
		PBS-400Ti	400				
		PBS-800Zr					800
PBA	INSA	PBA-400Ti	400				

^a Le taux de catalyseur est exprimé en ppm de métal c'est-à-dire en masse de titane par rapport à la masse finale théorique de PBS

b. Etude préliminaire

Une étude préliminaire initiée par Jacquelin *et al.* [1] et complétée ici permet de se rendre compte de l'ampleur que peut prendre la dégradation même dans des conditions d'exposition supposées « douces ». En effet, les conditions de stockage de ces différents échantillons étaient tout à fait standards, à savoir dans des pots en polyéthylène fermés avec un bouchon et entreposés à température ambiante. Nous avons effectué un suivi de la viscosité réduite en fonction du temps. La mesure de la viscosité en solution permet de traduire l'évolution de la longueur des chaînes de polymères et ainsi d'évaluer leur dégradation. En effet, lors de la dégradation d'un polyester, les chaînes de polymère se coupent pour former des chaînes plus courtes : plus la viscosité réduite sera faible, et plus les chaînes de polymères seront courtes. La Figure 2 montre l'évolution de la variation de viscosité réduite en fonction du temps (viscosité réduite au temps $t=0$ – viscosité réduite au temps t) de six échantillons, les PBS commerciaux de Mitsubishi AZ91T (grade extrusion) et AZ71TN (grade injection), les PBS commerciaux de Ire Chemical Enpol4560 (grade extrusion) et Enpol 4560J (grade injection), ainsi que deux PBS classiques synthétisés à l'INSA avec 200 et 400 ppm de Titane comme catalyseur.

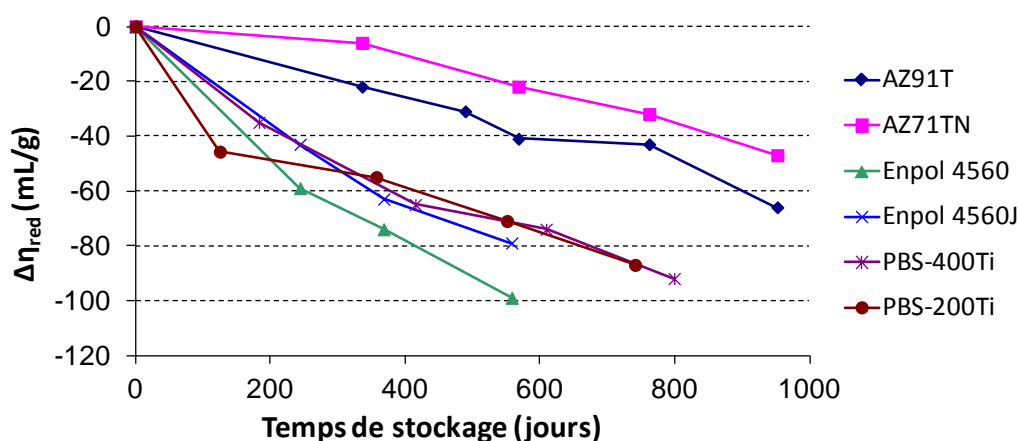


Figure 2 Evolution de la variation de viscosité réduite de différents PBS en fonction du temps de stockage à température et humidité ambiantes

La perte de viscosité réduite des PBS de Mitsubishi est la moins importante, elle est comprise entre 25 et 30% de perte par rapport à la valeur de départ en 950 jours de stockage. Les PBS de Mitsubishi se dégradent beaucoup moins rapidement que les autres, il est possible de conclure que le germanium a une influence moins néfaste que le titane sur la dégradation du PBS.

Les PBS Ire Chemical ainsi que les PBS synthétisés à l'INSA suivent une baisse de l'indice de viscosité comparable, et présentent une baisse d'environ 40% en 560 jours et 50% en 800 jours respectivement. Pourtant les polymères de l'INSA contiennent bien moins de catalyseur. Ce constat peut éventuellement mettre en lumière le rôle néfaste du titane vis-à-vis de l'hydrolyse par rapport au mélange de catalyseurs utilisé par Ire Chemical. Mais d'autres facteurs peuvent aussi être en cause, tels que le nombre de fins de chaînes acides comme cela avait été évoqué dans le chapitre 1.

Une telle ampleur de variation de la viscosité réduite était un peu inattendue. Ce sont ces tests préliminaires qui nous ont amené à nous intéresser à l'évolution des propriétés du PBS dans des conditions de vieillissement « douces », représentatives soit d'un stockage du polymère avant mise en forme, soit de l'usage d'un objet en PBS (emballage, pièce automobile ou autre).

c. Procédure de vieillissement

Suite à l'étude préliminaire, plusieurs procédures de vieillissement ont été choisies pour évaluer l'effet des facteurs environnementaux tels que la température et l'humidité sur l'hydrolyse. Les polyesters synthétisés ont été placés dans différentes conditions de stockage, comme le schématise la Figure 3.

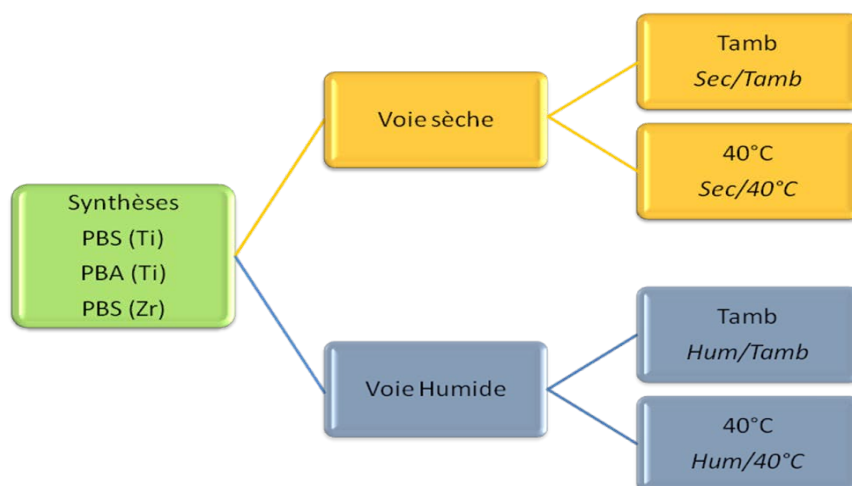


Figure 3 Procédure de mise en vieillissement des granulés de PBS et de PBA

Les échantillons qui ont suivi la voie sèche ont été séchés une nuit à 40°C sous vide avant d’être conditionnés. Cette température a été choisie afin que les PBS et le PBA subissent le même traitement, sachant que la température de fusion du PBA est de 58°C ; un séchage à 80°C, préconisé généralement pour le PBS n’était donc pas possible. Les échantillons qui ont été stockés dans la condition la plus douce, à savoir sans humidité et à température ambiante, ont été scellés dans des sachets en aluminium après séchage. Pour simuler le vieillissement à 40°C, les échantillons ont été placés dans des flacons après séchage puis stockés dans une étuve. En ce qui concerne la voie humide, les échantillons ont été placés dans une enceinte en verre fermée, à température ambiante ou dans une étuve à 40°C, au fond de laquelle a été placée de l’eau distillée. Ces échantillons ont donc subi un taux d’humidité constant de 100%.

2. Evaluation de la dégradation des polymères dans les différentes conditions de stockage

Afin de suivre l’évolution de la dégradation des polymères stockés dans les différentes conditions présentées précédemment, plusieurs analyses ont été réalisées.

Le dosage des fins de chaînes acide et alcool permet de caractériser la dégradation par hydrolyse des polyesters. La mesure de viscosité permet de traduire l’évolution de la longueur des chaînes de polymères et ainsi d’évaluer leur dégradation, comme expliqué précédemment. Des analyses réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettront de s’intéresser à l’évolution du taux de cristallinité des deux PBS. Aussi, la dégradation peut être mise en évidence par l’observation de la surface des échantillons par MEB [2].

a. Evolution des fins de chaines

❖ Dosage des fins de chaines acide et alcool

Le dosage des fins de chaines acide et alcool doit permettre de confirmer l'hypothèse de la dégradation par hydrolyse des polyesters. En effet, lors de l'hydrolyse d'une fonction ester, il y a création de fonctions acide carboxylique et de fonctions hydroxyle en quantités égales.

Les fonctions acide sont évaluées à l'aide d'un dosage acido-basique et les fonctions alcool par RMN, dont les détails sont présentés en annexe 1. Les résultats des dosages des fins de chaines acide et alcool sont présentés sur la Figure 4.

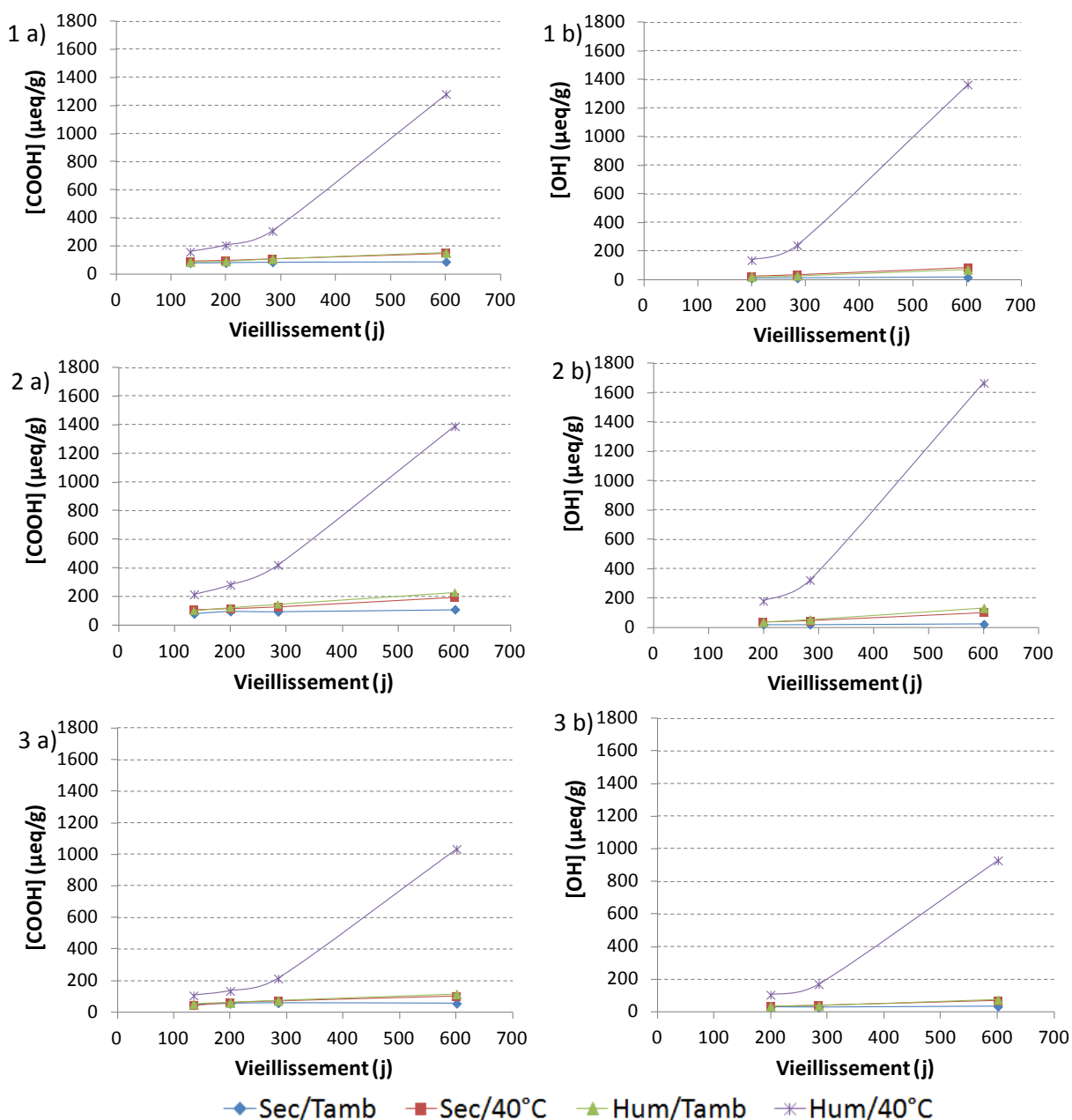


Figure 4 Evolution du nombre de fonctions acide (a) et alcool (b) en fonction du temps dans les différentes conditions de stockage (1) PBA-400Ti (2) PBS-400Ti (3) PBS-800Zr

Les dosages des fins de chaînes acide et alcool réalisés entre 135 et 601 jours et 200 et 601 jours de vieillissement respectivement dans les différentes conditions permettent de constater un comportement similaire entre les trois polymères testés.

Le stockage des polyesters secs dans les sachets aluminium permet de conserver un nombre de fins de chaînes acide et alcool faible et montre que la dégradation est très limitée.

Les stockages à 40°C et à température ambiante en atmosphère humide ont un impact significatif sur l'augmentation des fonctions acide et alcool des trois polyesters, traduisant une dégradation significative.

La combinaison de la température et de l'humidité a une influence très importante sur la dégradation des polyesters puisque le nombre de fonctions acide et alcool augmente de façon très importante au cours du temps.

L'influence de la longueur de chaîne du monomère diacide a été évaluée en comparant les résultats obtenus avec le PBA-400Ti et le PBS-400Ti. L'augmentation du nombre de fonctions acide et alcool étant moins importante avec le PBA, la longueur de chaîne des monomères semble jouer un rôle dans la dégradation des polyesters mais reste néanmoins un paramètre mineur.

Cette étude avait également pour objectif de définir le rôle du catalyseur dans la dégradation du PBS. Le PBS synthétisé avec 400ppm de Ti se dégrade plus rapidement que celui synthétisé avec 800ppm de Zr mais il n'est pas possible de conclure si le catalyseur entre directement en jeu en catalysant la dégradation ou indirectement en conduisant à un nombre de fins de chaînes acide différent lors de la synthèse (les fins de chaînes acide entrant en jeu dans la dégradation hydrolytique). En effet, le nombre de fins de chaînes acide initial est moins important en utilisant le zirconium comme catalyseur par rapport au titane.

❖ Validation de l'hypothèse d'hydrolyse du PBS

Etant donné que chaque hydrolyse produit une fonction alcool et une fonction acide, il est intéressant de calculer la variation en concentration de ces fonctions, ΔOH et ΔCOOH , au cours du temps. Cette variation a été calculée pour les trois polyesters dans chaque condition de stockage par rapport au stockage en sachet aluminium à 200 jours de vieillissement (qui sert de référence pour le calcul) après 200, 285 et 601 jours. Les résultats obtenus sont représentés sur le Tableau 2.

Tableau 2 Variation de la concentration des fonctions acide et alcool pour les trois polyesters
 ΔOH et ΔCOOH sont exprimées en $\mu\text{eq/g}$

PBA-400Ti	Temps de vieillissement (j)					
	200		285		601	
Condition de stockage	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH
Sec/Tamb	0	0	5	1	8	7
Hum/Tamb	12	12	28	19	72	61
Sec/ 40°C	15	14	27	23	68	72
Hum/ 40°C	125	126	226	230	1201	1354

PBS-400Ti	Temps de vieillissement (j)					
	200		285		601	
Condition de stockage	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH
Sec/Tamb	0	0	-2	0	13	3
Hum/Tamb	25	17	49	33	132	112
Sec/ 40°C	18	14	30	24	99	79
Hum/ 40°C	185	160	323	302	1292	1644

PBS-800Zr	Temps de vieillissement (j)					
	200		285		601	
Condition de stockage	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH
Sec/Tamb	0	0	4	-2	1	4
Hum/Tamb	6	4	19	8	61	45
Sec/ 40°C	7	6	17	11	46	38
Hum/ 40°C	80	75	159	140	979	899

Comme le montre le Tableau 2, pour un polymère et une condition de stockage donnés. Autant de fonctions alcool que de fonctions acide sont créées : $\Delta\text{COOH} \approx \Delta\text{OH}$. L'hydrolyse simple est donc probablement le mécanisme de dégradation principal entrant en jeu.

❖ Modification des propriétés de surface du PBS

Comme l'ont décrit Tsuji *et al.* [3], la dégradation des polyesters entraîne une augmentation du caractère hydrophile de surface, se traduisant par une diminution de l'angle de contact avec une goutte d'eau. Ainsi, il a été intéressant d'observer l'évolution de l'angle de contact des deux PBS après 601 jours de vieillissement dans les quatre conditions de stockage différentes. La méthode de préparation des échantillons et de mesure est présentée en annexe 1. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.

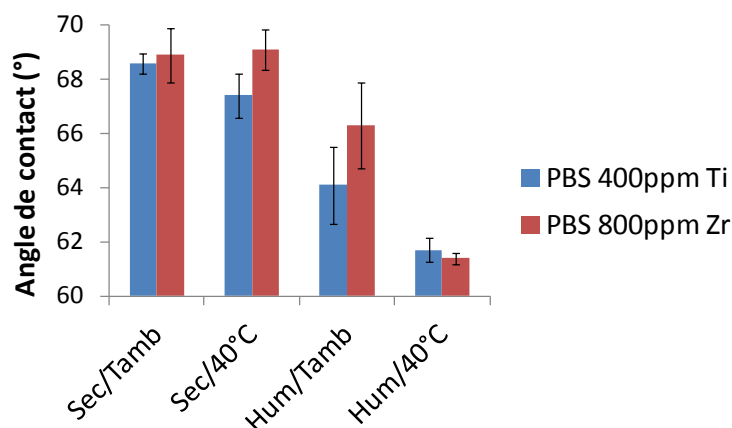


Figure 5 Valeur de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec un film de PBS après vieillissement de deux PBS, le PBS-400Ti et le PBS-800Zr, pendant 601 jours dans les différentes conditions de stockage.

Les mesures d'angle de contact montrent un angle de contact relativement constant pour les échantillons ayant subi le vieillissement par la voie sèche, une légère diminution pour ceux ayant vieilli à température ambiante avec humidité et une diminution significative pour ceux ayant vieilli dans les conditions les plus dures. Ces résultats montrent bien une augmentation de l'hydrophilie du PBS car la dégradation hydrolytique entraîne la création de nombreuses fonctions acide et alcool polaires.

b. Evolution de la cristallinité et des propriétés thermiques

Des analyses DSC ont été réalisées afin d'évaluer les modifications survenues au niveau du taux de cristallinité et des températures caractéristiques du PBS-400Ti au cours de la dégradation hydrolytique. Les conditions de mesure et d'exploitation des résultats sont données en annexe 1. Les résultats synthétisés dans le Tableau 3 montrent une diminution des températures caractéristiques que sont les températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation, comme cela avait été décrit dans la partie bibliographique. Le profil des courbes obtenues en DSC fait apparaître plusieurs pics de fusion dans le cas du PBS stocké dans les conditions extrêmes à partir 285 jours de vieillissement sur les montées en température (cf. Figure 6). Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de différences au niveau des régions cristallines, au niveau de la taille et de l'épaisseur des cristaux par exemple. En s'intéressant à l'analyse de la première montée qui permet de conserver l'histoire du polymère, on remarque nettement que le taux de cristallinité augmente lors de la dégradation. Ces résultats concordent avec l'étude bibliographique et montrent bien que la création de chaînes courtes lors de la dégradation du PBS par hydrolyse entraîne un phénomène de chimicristallisation.

Tableau 3 Récapitulatif des propriétés thermiques des PBS-400Ti vieillis en sachet aluminium ou à 40°C/atmosphère humide

Condition d'exposition	Vieillissement (j)	1ère montée				2ème montée				Descente		
		Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c^a (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c^a (%)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_c^a (%)
Sec/Tamb	200	-26	111	65	31	-33	111	66	31	67	58	28
	285	-35	112	72	34	-33	111	69	33	66	59	28
	601	-35	113	76	36	-33	112	67	32	67	64	30
Hum/40°C	200	/	111	97	46	-32	112	78	37	69	71	34
	285	/	110	108	51	-33	109	79	38	66	71	34
	601	-47	100	148	70	-47	100	82	39	58	76	36

^a Taux de cristallinité, $\Delta H_f^0 = 210$ J/g [4]

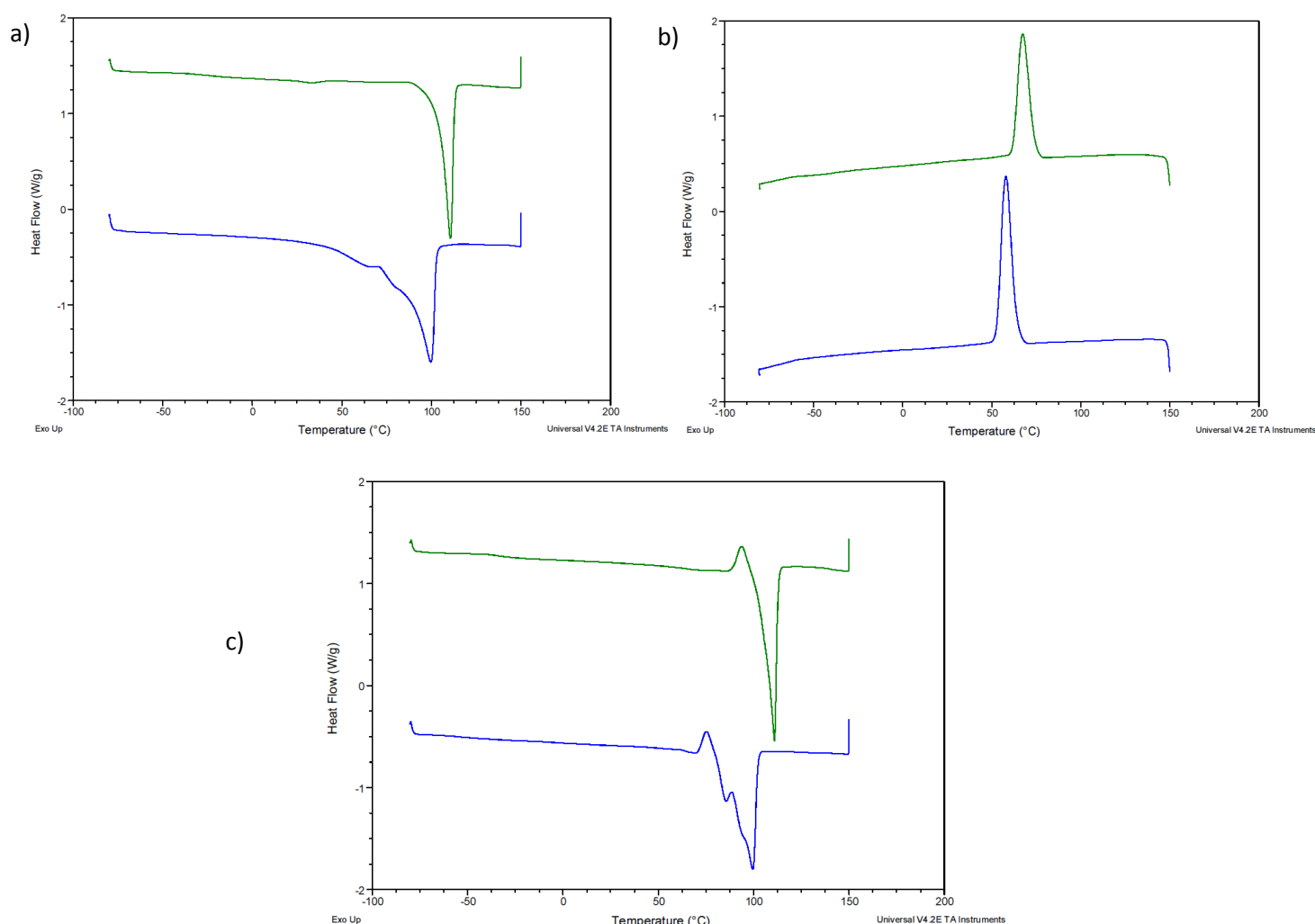


Figure 6 Thermogrammes obtenus en DSC pour le PBS-400Ti à l'état initial puis après 601 jours de vieillissement à 40°/100%HR a) Première montée en température b) Descente en température c) Seconde montée en température

c. Caractérisation de la dégradation en surface par microscopie électronique à balayage

Afin de caractériser la dégradation de surface des PBS, une analyse de microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée (conditions de préparation et observation en annexe 1). La Figure 7 présente les images obtenues pour le PBS-800Zr dans les différentes conditions de stockage après 601 jours de vieillissement. Un autre échantillon, le PBS-400Ti, a également été observé et les conclusions sont identiques. Les photos sont des observations de la surface d'extrusion des granulés, sans préparation particulière.

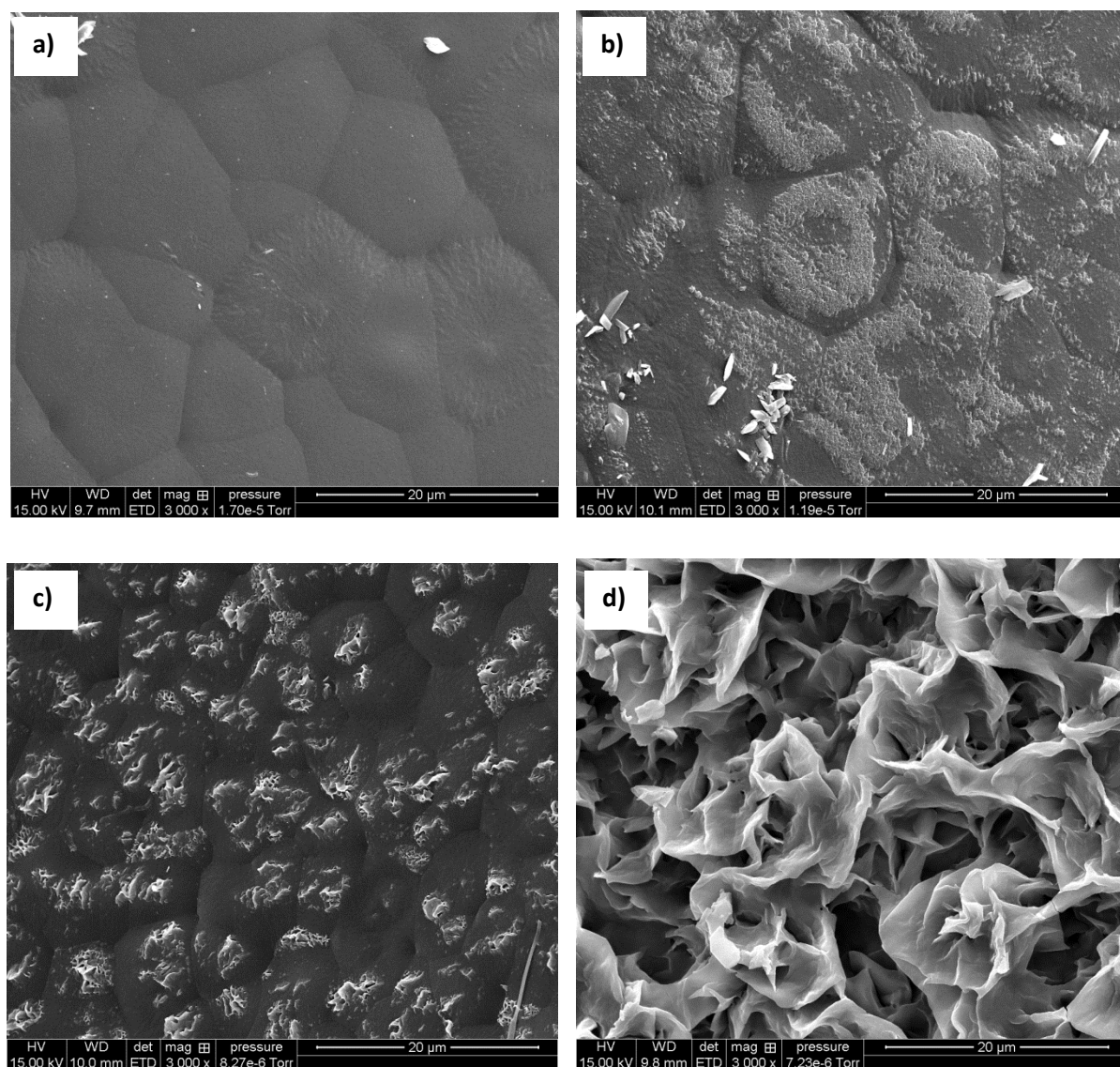


Figure 7 Photographies MEB de la surface d'extrusion du PBS-800Zr dans les différentes conditions de stockage après 601 jours de vieillissement (a) Sec/Tamb (b) Sec/40°C (c) Hum/Tamb (d) Hum/40°C

Les observations réalisées en MEB permettent de voir très nettement la dégradation survenue en surface des PBS. Les deux PBS, PBS-400Ti et PBS-800Zr, présentent des phénomènes de dégradation similaires dans toutes les conditions de stockage. Dans les conditions les plus douces, sans humidité à température ambiante, il est possible de distinguer le contour des sphérolites du PBS en surface qui ne sont pas du tout dégradés. Dans les conditions les plus extrêmes, à 40°C sous humidité, la surface du PBS révèle une structure très dégradée. Les formes observées sont les parties cristallines du PBS qui n'ont pas été dégradées. On distingue clairement les lamelles, probablement les plus épaisses et parfaites. En effet, comme cela avait été décrit dans la partie bibliographique, l'eau attaque en premier les parties amorphes du polyester et révèle la structure cristalline du polymère. Si nous comparons les conditions de vieillissement à 40°C et celles à température ambiante sous humidité, les analyses des fonctions acide et alcool avaient montré un état de dégradation similaire alors que les photographies MEB montrent clairement que les mécanismes de dégradation ne sont pas identiques (comparer les photos b et c de la Figure 7). Dans le cas où il y a de l'humidité, la dégradation a débuté avec le même mécanisme que dans les conditions extrêmes, c'est-à-dire que la surface du polymère commence à se creuser avec la dégradation, en laissant apparaître les lamelles cristallines. Dans le cas où il n'y a pas d'humidité mais de la chaleur, la dégradation semble beaucoup plus répartie spatialement, ne semble pas cibler uniquement les parties amorphes comme précédemment.

3. Evolution de la masse molaire

a. Suivi de la viscosité réduite

La viscosité réduite (η_{red}) des polyesters a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre capillaire, comme décrit en Annexe 1.

Les résultats obtenus pour le suivi de l'indice de viscosité des trois polymères étudiés, PBA-400Ti, PBS-400Ti et PBS-800Zr, dans les différentes conditions de stockage sont présentés sur la Figure 8.

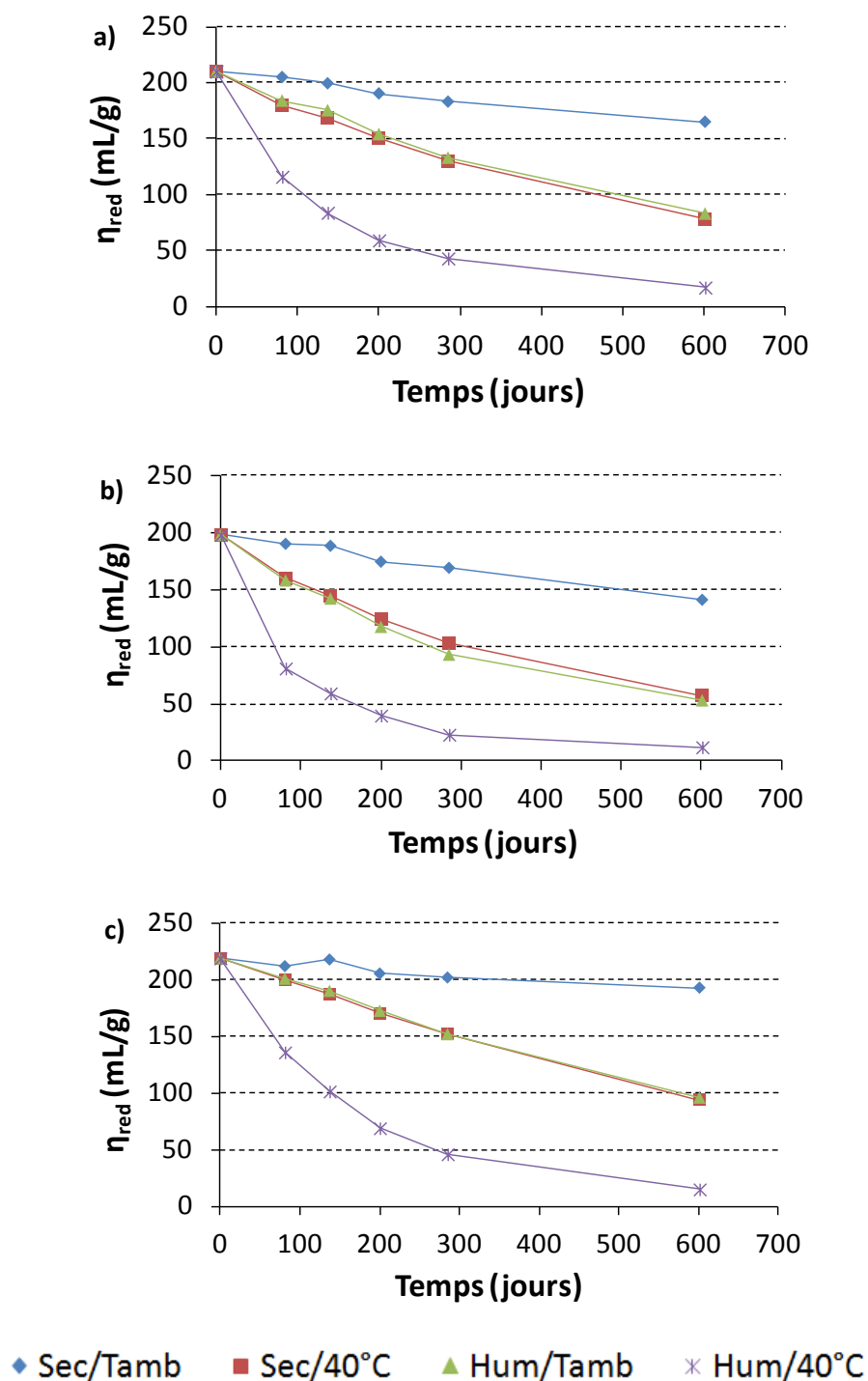


Figure 8 Evolution de la viscosité réduite en fonction du temps dans les différentes conditions de stockage (a) PBA-400Ti (b) PBS-400Ti (c) PBS-800Zr

Les mesures de viscosité réduite réalisées entre t_0 et 601 jours de vieillissement dans les différentes conditions permettent de constater un comportement similaire entre les trois polymères testés et mènent aux mêmes conclusions établies précédemment lors des dosages des fonctions acide et alcool. Les conditions extrêmes, sous humidité à 40°C, dégradent complètement les trois polyesters.

b. Masse molaire moyenne en nombre des PBS en vieillissement

❖ Détermination des masses molaires moyennes avec les paramètres de Mark-Houwink-Sakurada

Les masses molaires moyennes en nombre des trois polyesters ont été calculées à l'aide des paramètres de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) du PBS (Equation 1), ayant fait l'objet d'une étude présentée en annexe 2. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 4 et la Figure 9 et correspondent à des valeurs de masses molaires moyennes en nombre qui auraient été obtenues par dosage des fonctions acide et alcool en RMN ^1H .

$$[\eta] = k M_n^a \quad (1)$$

Où $k = 6,0 \cdot 10^{-4}$ et $a = 0,75$

Tableau 4 Récapitulatif des masses molaires moyennes en nombre calculées à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à l'aide des paramètres de Mark-Houwink-Sakurada du PBS

Condition de stockage	Temps de vieillissement (j)	PBS-400Ti			PBS-800Zr		
		η_{red} (mL/g)	$[\eta]$ (mL/g)	Mn calculée avec les paramètres de MHS (g/mol)	η_{red} (mL/g)	$[\eta]$ (mL/g)	Mn calculée avec les paramètres de MHS (g/mol)
Sec/Tamb	0	198	155	35450	219	169	39750
	81	190	150	33950	212	164	38200
	137	188	149	33650	218	168	39450
	200	174	140	30950	206	160	37000
	285	169	137	30050	202	158	36350
	601	141	117	24350	193	152	34550
Sec/40°C	0	198	155	35450	219	169	39750
	81	160	130	28050	200	157	36050
	137	145	120	25200	187	148	33350
	200	124	105	21100	170	137	30050
	285	103	89	16900	152	125	26600
	601	57	52	8350	94	82	15150
Hum/Tamb	0	198	155	35450	219	169	39750
	81	158	129	27750	201	157	36050
	137	142	118	24650	190	150	33950
	200	117	100	19750	173	139	30650
	285	93	82	15150	152	125	26600
	601	53	49	7650	96	84	15650
Hum/40°C	0	198	155	35450	219	169	39750
	81	81	72	12750	136	114	23550
	137	59	54	8700	101	88	16650
	200	40	37	5250	69	62	10450
	285	23	27	3450	46	43	6400
	601	12	12	1150	15	15	1550

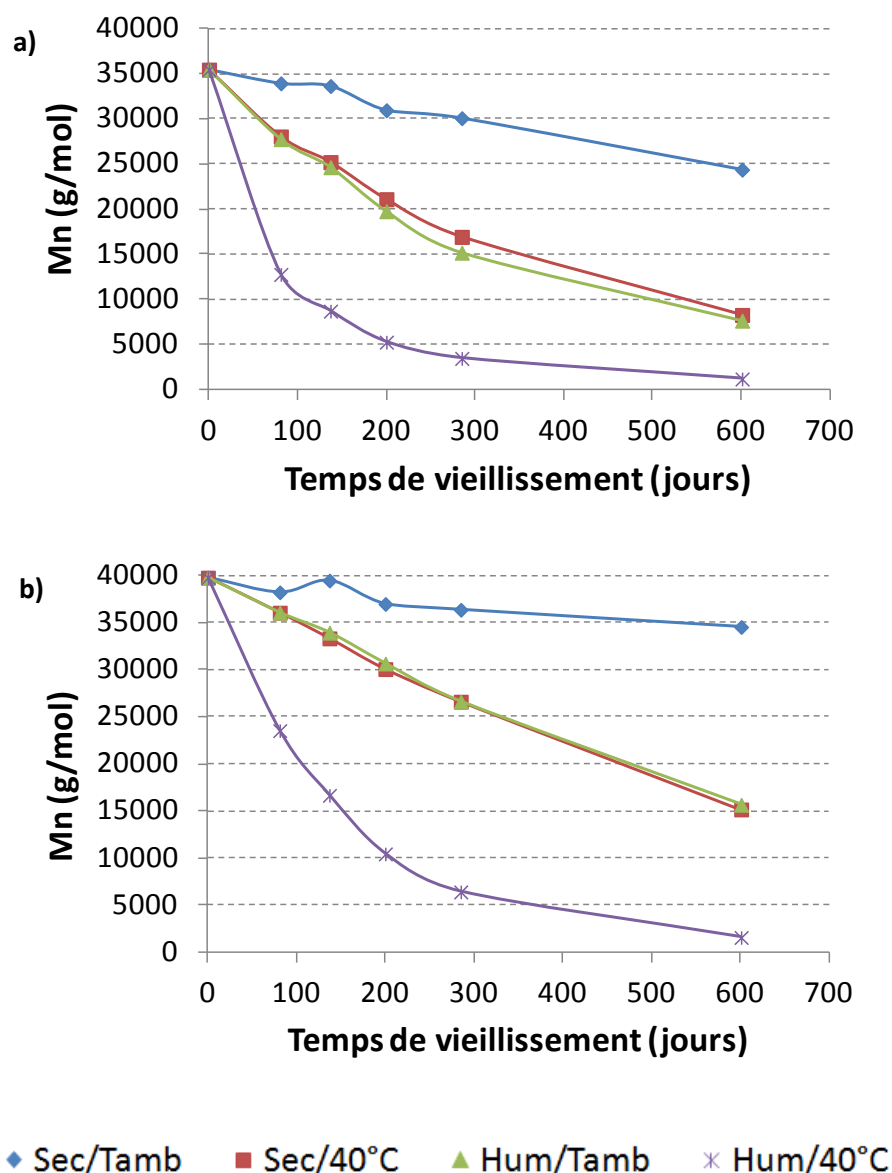


Figure 9 Evolution des masses molaires (a) du PBS-400Ti et (b) du PBS-800Zr entre 0 et 601 jours de vieillissement dans les différentes conditions de stockage

La Figure 9 montre une conservation de la masse molaire M_n dans les conditions les plus douces mais aussi une diminution importante avec les effets de la température et de l'humidité, particulièrement accentuée dans la condition de stockage la plus dure à 40°C sous atmosphère humide. En effet, après 601 jours de vieillissement, les différences de masses molaires entre les deux conditions extrêmes sont très importantes, 24350 g/mol en condition sèche à température ambiante et 1150 g/mol à 40°C sous humidité dans le cas du PBS-400Ti, 34550 g/mol et 1550 g/mol pour le PBS-800Zr.

❖ Estimation des constantes de vitesse d'hydrolyse

Afin de comparer les cinétiques de dégradation des deux PBS, des constantes de vitesse de dégradation, k , ont été calculées. Notre raisonnement s'est basé sur un modèle assez simple proposé par Cha et Pitt [5] et utilisé par plusieurs auteurs principalement dans le cas du PLA ou de le PCL [6], mais aussi du PET [7]. Cependant, les hypothèses de départ peuvent être discutées et ce modèle n'est applicable qu'au début de la dégradation, lorsque le nombre de fonctions ester est assez important pour que sa variation au cours du temps puisse être considérée constante. Néanmoins, ce modèle nous permet d'avoir une première approche des cinétiques de dégradation.

L'équation cinétique représentant les coupures de chaînes au cours de l'hydrolyse peut être dérivée en tenant compte du fait que les coupures sont autocatalysées par les groupements carboxyliques terminaux, agissant proportionnellement aux concentrations d'eau et d'esters [5] :

$$d[COOH]/dt = k'[COOH][H_2O][ester] \quad (2)$$

Où $[COOH]$, $[H_2O]$ et $[ester]$ sont les concentrations en groupements carboxyliques terminaux, eau et ester respectivement. Si on considère que le produit $[H_2O][ester]$ est constant, ce qui peut être discuté, et que la concentration en acide est inversement proportionnelle à la masse molaire M_n , l'intégration de l'équation (2) conduit à l'équation (3) :

$$M_{n,t} = M_{n,0} \exp(-kt) \quad (3)$$

Où $M_{n,t}$ et $M_{n,0}$ sont les masses molaires moyennes en nombre au temps d'hydrolyse t et 0 respectivement, et k est égal à $k'[H_2O][ester]$. L'équation (3) peut alors être convertie en équation (4) :

$$\ln M_{n,t} = \ln M_{n,0} - kt \quad (4)$$

Les courbes représentant $\ln(M_{n,t}/M_{n,0}) = f(t)$ permettent d'accéder aux valeurs des constantes de vitesses d'hydrolyse connaissant les masses molaires.

La Figure 10 présente les courbes $\ln(M_{n,t}/M_{n,0}) = f(t)$ pour les deux PBS étudiés, le PBS-400Ti et le PBS-800Zr. Les valeurs de k correspondent aux coefficients directeurs des droites. Des droites sont obtenues pour tous les cas sauf pour le PBS-400Ti dans la condition la plus extrême à 40°C/100 HR. En effet, seuls les trois premiers points suivent une dégradation linéaire, le modèle n'étant probablement plus applicable par la suite et le produit $[H_2O][ester]$ plus constant.

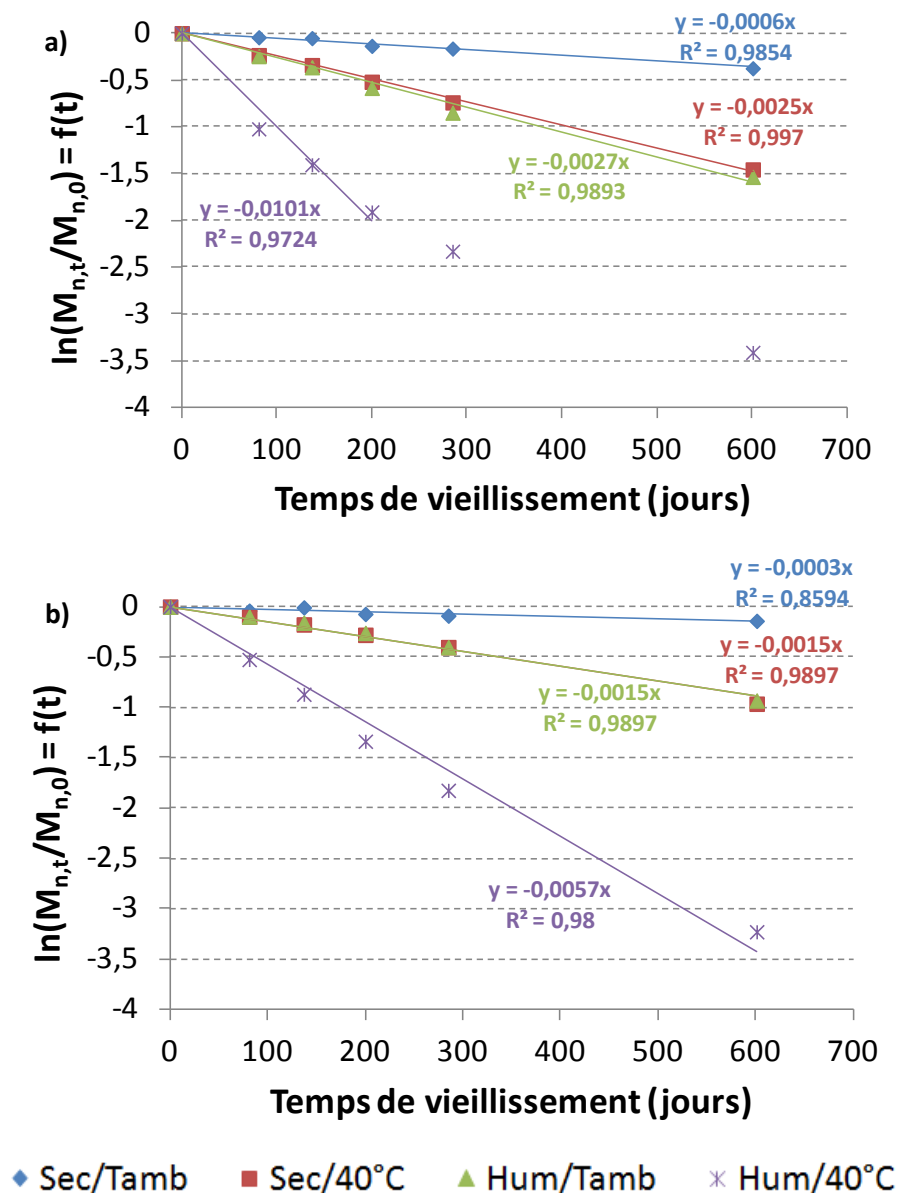


Figure 10 Vitesses d'hydrolyse (a) PBS-400Ti (b) PBS-800Zr

Les valeurs de k , récapitulées dans le Tableau 5, rappellent les conclusions précédentes et montrent que les constantes de vitesse de dégradation sont très affectées par la combinaison de la température et de l'humidité. Dans tous les cas, les valeurs des constantes de vitesse sont supérieures pour le PBS-400Ti par rapport au PBS-800Zr. Pour les deux PBS, la vitesse de dégradation en présence de température et d'humidité est 4 fois supérieure à l'effet d'un seul de ces éléments.

Tableau 5 Constantes de vitesse d'hydrolyse du PBS, k , dans les quatre conditions d'exposition

Condition de stockage	Valeurs de k ($10^{-3} \cdot \text{jour}^{-1}$)	
	PBS-400Ti	PBS-800Zr
Sec/Tamb	0,6	0,3
Sec/40°C	2,5	1,5
Hum/Tamb	2,7	1,5
Hum/40°C	10,1	5,7

❖ Détermination des masses molaires moyennes en nombre par CES dans l'HFIP

Les masses molaires ont également été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans l'hexafluoroisopropanol (HFIP). Les conditions expérimentales sont précisées en annexe 1.

Les mesures ont été réalisées sur les trois polyesters, PBA-400Ti, PBS-400Ti et PBS-800Zr, dans les quatre conditions d'exposition et à l'issue de 601 jours de temps d'exposition.

L'analyse des courbes obtenues en CES dans l'HFIP ainsi que le Tableau 6 récapitulant les données permettent de mettre en évidence la dégradation hydrolytique après 601 jours de vieillissement dans les quatre conditions d'exposition. Pour les trois polyesters, les conclusions sont similaires. En effet, il est possible de remarquer que lors du vieillissement à 40°C sans humidité ou à température ambiante avec humidité, les masses molaires sont déplacées vers les plus faibles masses molaires dans leur ensemble. Cette observation met en évidence un mécanisme de dégradation hydrolytique par érosion en masse. Au contraire, pour le vieillissement dans les conditions les plus extrêmes, on remarque l'apparition d'une configuration multimodale et d'un indice de polydispersité élevé (cf. Tableau 6). Ce phénomène avait été expliqué dans le chapitre 1 et peut être attribué soit à un phénomène d'érosion en masse accéléré au cœur du matériau, soit aux différences de masse molaire dans la structure cristalline, liées à la présence de repliements de chaînes (folding chains) moins facilement hydrolysables entre les lamelles cristallines (cf. Figure 12).

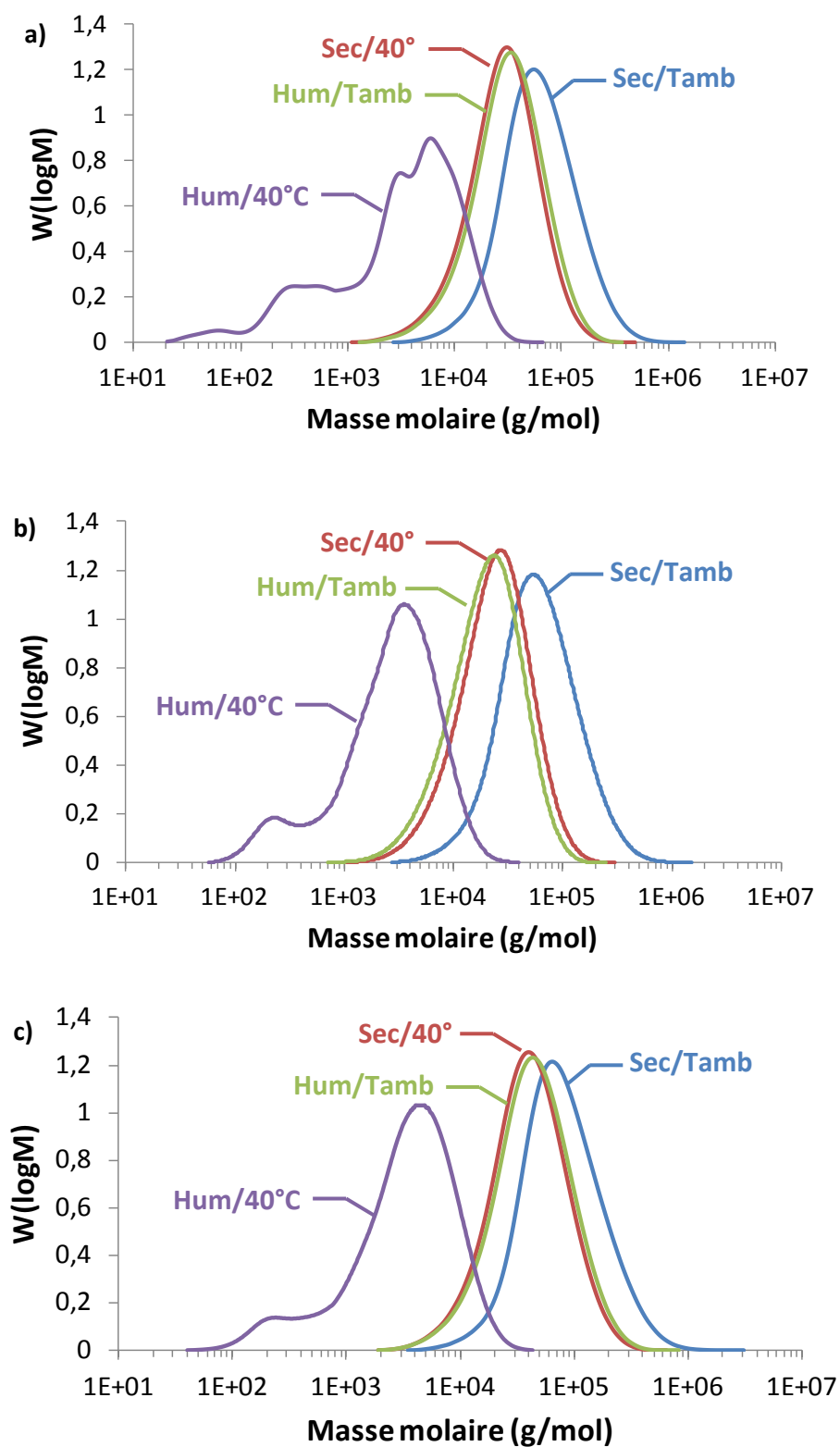


Figure 11 Chromatogrammes GPC dans l'HFIP dans les différentes conditions de stockage après 601 jours de vieillissement (a) PBA-400Ti (b) PBS-400Ti (c) PBS-800Zr

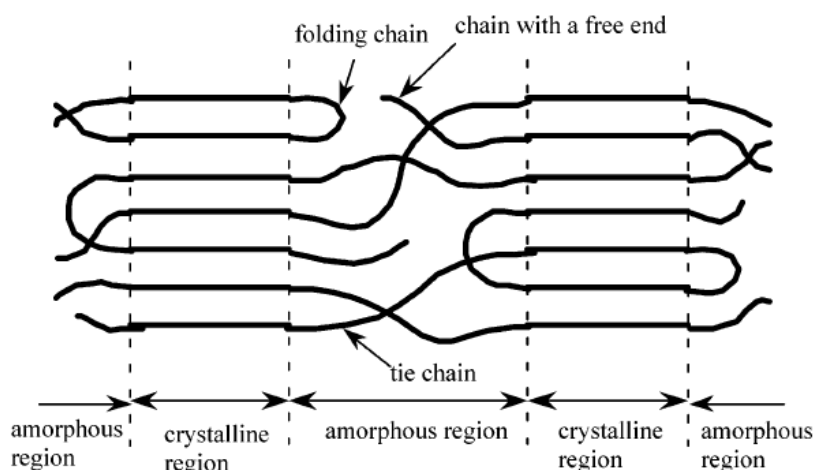


Figure 12 Représentation schématique de la structure cristalline d'un PLA avant dégradation hydrolytique [8]

Tableau 6 Récapitulatif des données obtenues en CES dans l'HFIP standards PMMA des trois polyesters, PBA-400Ti, PBS-400Ti et PBS-800Zr, dans les quatre conditions de vieillissement à l'issue de 601 jours d'exposition

Condition de stockage	PBA-400Ti			PBS-400Ti			PBS-800Zr		
	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Ip	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Ip	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Ip
Sec/Tamb	44200	82850	1,88	43450	82650	1,90	56350	106200	1,89
Sec/40°C	20300	36200	1,79	16950	29900	1,77	29000	52050	1,80
Hum/Tamb	22800	41200	1,81	14250	25350	1,78	30700	56400	1,84
Hum/40°C	800	5550	6,83	1150	3800	3,26	1400	4800	3,45

Remarque : en comparant les masses molaires obtenues par chromatographie d'exclusion stérique et par les paramètres de Mark-Houwink-Sakurada (comparer Tableau 4 et Tableau 6), on remarque que ces dernières sont nettement moins élevées que celles obtenues par CES. Cela est d'autant plus vrai que Mn est élevée. Par exemple, pour le PBS-400Ti à 601 jours de vieillissement dans les conditions sec/tamb, on a Mn = 43450 g/mol et 24350 g/mol pour la CES dans l'HFIP et le calcul MHS respectivement. Ce désaccord est signalé par certains auteurs pour les polyesters. Il est discuté en détail dans le projet d'article présenté en annexe 2.

Les différentes méthodes de mesure de masses molaires montrent la formation d'oligomères de faibles masses molaires, dont il est intéressant d'étudier le profil plus en détail.

4. Etude des oligomères du PBS

D'après Hakkarainen [9], la dégradation des polymères résulte en un mélange de produits de dégradation de composition chimique et masse molaire variables. Certains de ces produits restent dans le polymère, alors que d'autres sont capables de migrer dans l'environnement voisin. L'identification de ces petites molécules est importante pour comprendre les mécanismes de dégradation du polymère et les interactions qui peuvent exister avec l'environnement. Par ailleurs, certaines applications visées sont dans le domaine de l'emballage alimentaire et cosmétique et il est important de maîtriser les migrations de l'emballage primaire vers le contenu.

Suite à l'observation d'une forte diminution des masses molaires lors de la dégradation, il semblait important de s'intéresser aux oligomères, éventuellement présents avant et après la dégradation du PBS.

Un protocole a été envisagé afin d'extraire les plus petites masses ou oligomères du polymère. Le PBS est un polyester soluble dans le chloroforme. Cependant, de petites masses peuvent être solubles dans un solvant qui ne solubilise pas complètement le polymère.

Pour accéder à la fraction d'oligomères extractibles, le PBS a été dispersé dans du tétrahydrofurane (THF) (5g de PBS pour 40g de THF) pendant 3 jours sous agitation magnétique. Le THF contenant les oligomères solubilisés a ensuite été prélevé et la fraction d'oligomères extractibles avec le THF a été quantifiée après évaporation à 70°C jusqu'à poids constant. Ces extractions ont été réalisées sur les deux PBS, le PBS-400Ti et le PBS-800Zr, après des vieillissements de 285 et 601 jours dans les conditions d'exposition les plus opposées, à savoir à sec à température ambiante et sous humidité à 40°C, comme le montre le Tableau 7.

Tableau 7 Taux massique d'oligomères du PBS extractibles avec le THF

Condition d'exposition	Taux d'oligomères (% massique)			
	PBS-400Ti		PBS-800Zr	
	285 j	601 j	285 j	601 j
Sec/Tamb	1,4	1,8	1,2	1,5
Hum/40°C	10	32	4,7	20

Ce Tableau 7 montre que lors de la dégradation du PBS, il y a formation d'une fraction importante d'oligomères extractibles avec le THF. Ces résultats confirment les conclusions des différentes analyses réalisées sur les PBS.

Pour déterminer le profil de ces oligomères du PBS extractibles avec le THF, ils ont été analysés par CES dans le THF selon les conditions expérimentales détaillées en annexe 1. Les masses molaires des oligomères du PBS ont été déterminées à l'aide d'une méthode de calibration utilisant des étalons de polystyrène. Les chromatogrammes obtenus pour les oligomères des deux PBS, le PBS-400Ti et le PBS-800Zr, après des vieillissements de 285 et 601 jours à sec à température ambiante et sous humidité à 40°C sont présentés sur la Figure 13 et la Figure 14.

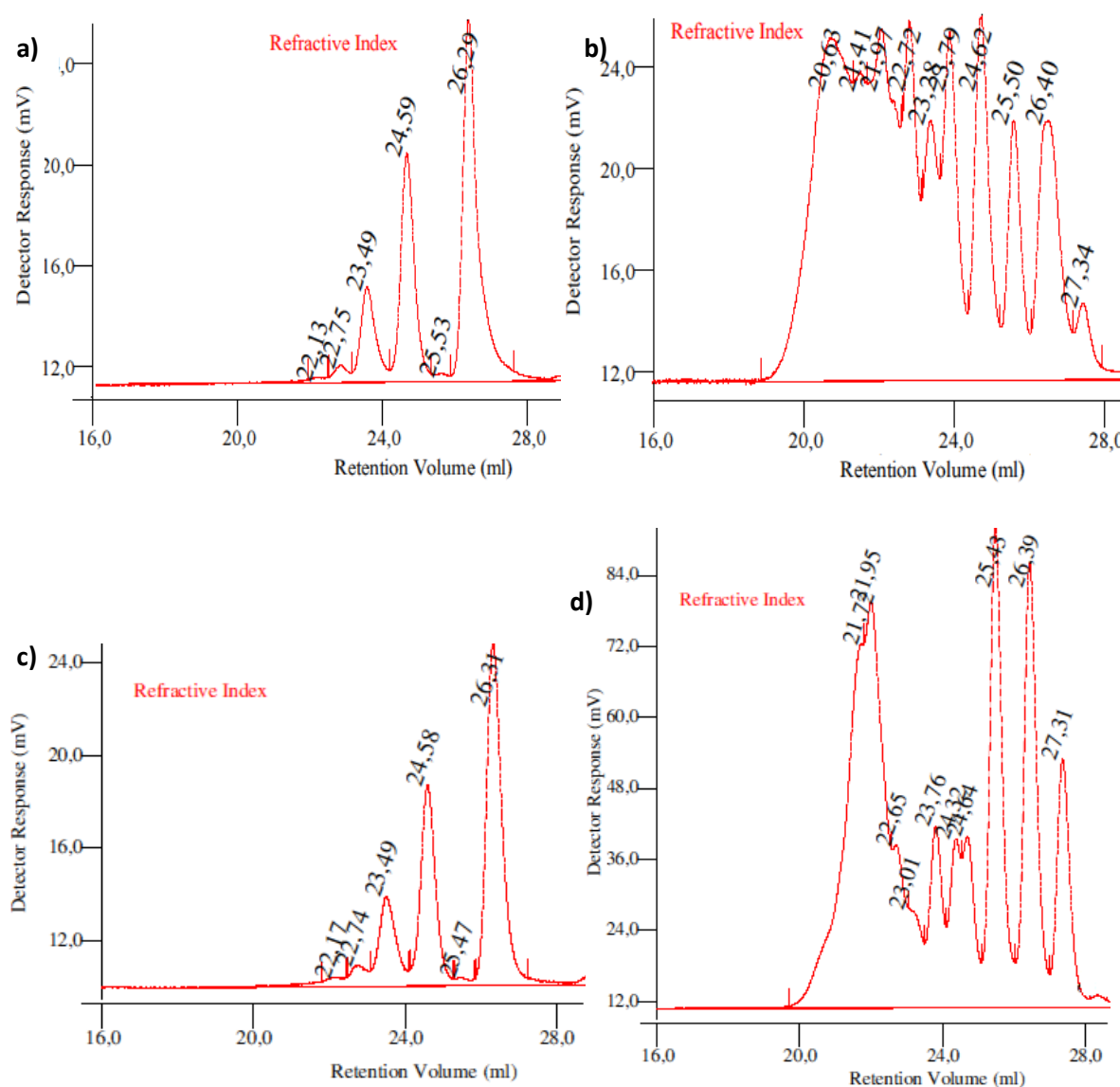


Figure 13 Chromatogrammes des oligomères obtenus après extraction au THF du PBS-400Ti (a) vieilli 285 jours à sec et température ambiante (b) vieilli 285 jours à 40°C sous atmosphère humide (c) vieilli 601 jours à sec et température ambiante (d) vieilli 601 jours à 40°C sous atmosphère humide

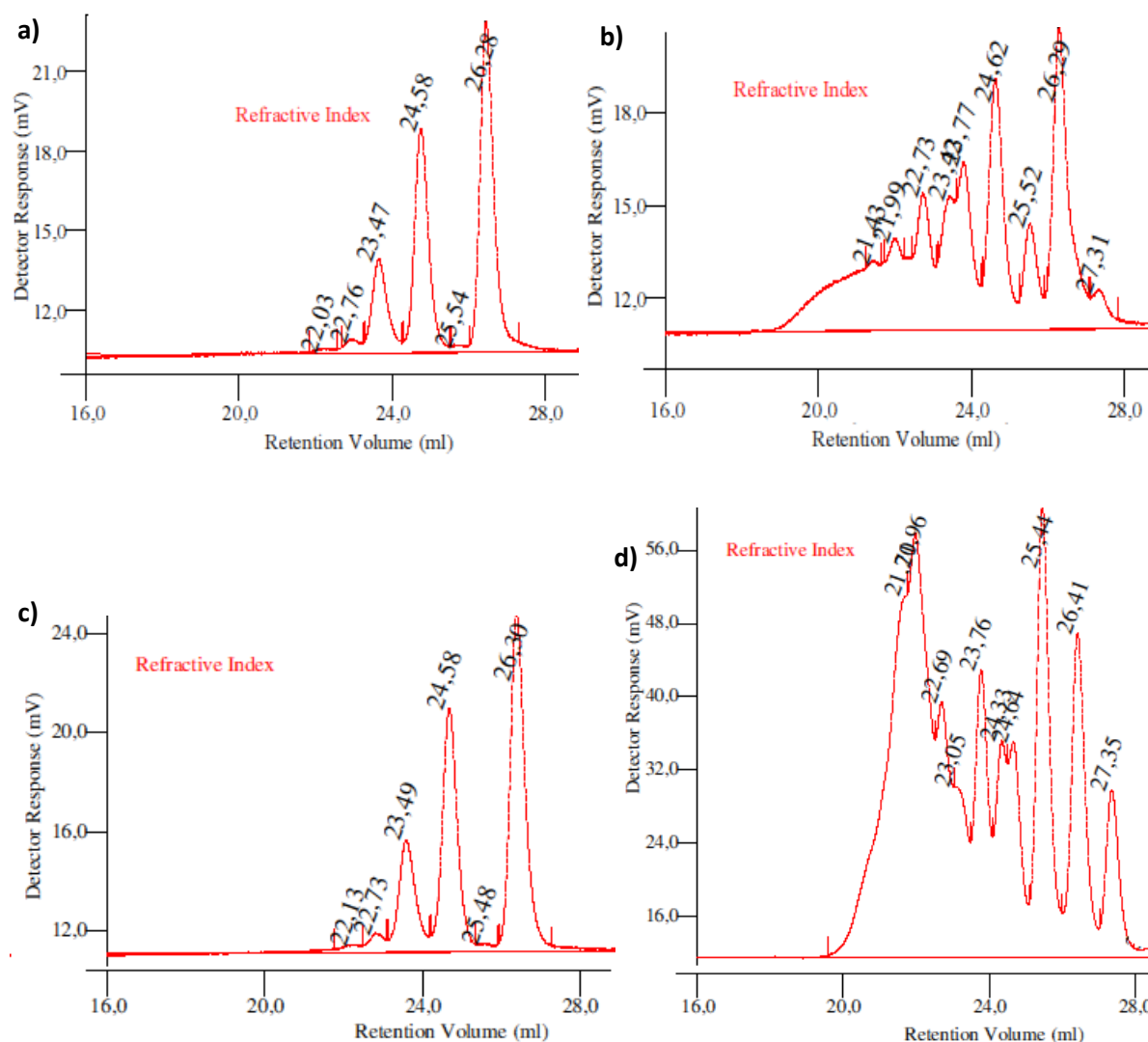


Figure 14 Chromatogrammes des oligomères obtenus après extraction au THF du PBS-800Zr (a) vieilli 285 jours à sec et température ambiante (b) vieilli 285 jours à 40°C sous atmosphère humide (c) vieilli 601 jours à sec et température ambiante (d) vieilli 601 jours à 40°C sous atmosphère humide

Les chromatogrammes a et c de la Figure 13 et de la Figure 14 sont obtenus pour des polymères qui n'ont pas subi de dégradation après stockage en condition douce, à sec et température ambiante, pendant 285 et 601 jours respectivement et ne montrent pas d'évolution au cours du temps. Il est donc possible d'en conclure que les quatre oligomères majoritaires apparaissant sur ces spectres (représentés par quatre pics à des volumes de rétention de 26,3, 24,6, 23,5 et 22,8 mL) sont directement issus de la synthèse.

Les chromatogrammes b et d qui correspondent aux conditions 40°C sous atmosphère humide après 285 et 601 jours de vieillissement respectivement mettent en évidence l'apparition d'oligomères lors de la dégradation du PBS. Par comparaison des chromatogrammes b après 285 jours de vieillissement, il apparaît clairement que le PBS-400Ti est plus dégradé que le PBS-800Zr puisqu'un

plus grand nombre d'oligomères possédant les masses molaires les plus élevées sont extractibles au THF. Si on compare les chromatogrammes b et d sur chaque figure, une évolution apparaît clairement pour les deux PBS. En effet, l'intensité relative des pics pour des volumes de rétention de 23 à 25 mL diminue au profit de l'intensité des pics dont le volume de rétention est supérieur à 25 mL, c'est-à-dire des pics correspondant aux oligomères de petites masses. Cette observation est en accord avec le fait que la dégradation hydrolytique engendre de plus en plus la formation d'oligomères de petites masses au cours du temps. Le pic aux environs de 21 mL reste très intense puisqu'il correspond aux nombreuses chaînes de polymères coupées par hydrolyse avant d'être plus dégradées encore.

Les valeurs de M_n obtenues à l'aide de cette technique ne sont pas des masses vraies car elles sont calculées à partir d'une calibration avec des étalons de polystyrène. Pour accéder à la masse réelle, les oligomères du PBS-400Ti vieilli à sec à température ambiante et sous humidité à 40°C après 285 jours de vieillissement ont été analysés par spectrométrie de masse MALDI-TOF.

La spectrométrie de masse MALDI-TOF est une spectrométrie de masse avec technique d'ionisation douce permettant l'analyse des polymères sans les fragmenter. Cette technique permet ainsi d'accéder directement à la masse molaire exacte des oligomères [10, 11].

Sur les spectres obtenus en MALDI-TOF (cf. Figure 15), les pics représentent les espèces qui ont été ionisées, sans avoir été fragmentées, complexées avec des ions H^+ , Na^+ ou K^+ . Les masses qui apparaissent sur les spectres prennent donc en compte ces trois espèces.

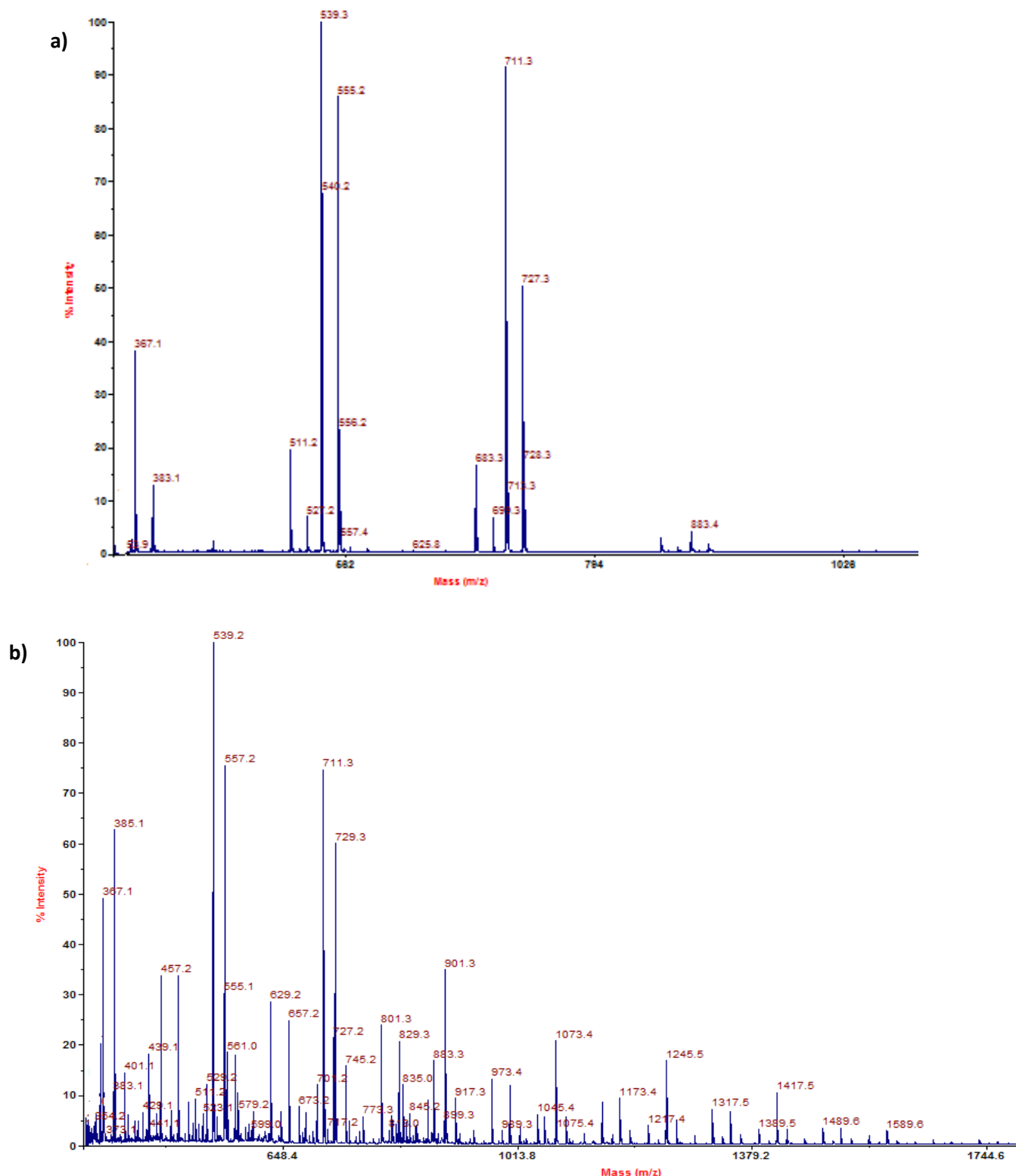


Figure 15 Spectres MALDI-TOF des oligomères du PBS-400Ti (a) vieilli 285 jours à sec et température ambiante (b) vieilli 285 jours à 40°C sous atmosphère humide

D'après ces deux spectres, un profil des différentes espèces obtenues à partir des deux monomères, le 1,4-butanediol et l'acide succinique, a été établi dans le Tableau 8.

Tableau 8 Identification des pics MALDI TOF des oligomères extraits du PBS par le THF après un vieillissement du PBS-400Ti pendant 285 jours soit au sec à température ambiante (spectre a), soit à 40°C en atmosphère humide (spectre b)

Masse MALDI avec Na+	Masse MALDI avec K+	Masse réelle	Identification / Nombre de motifs de répétition	Sec/Tamb Spectre a	Hum/40°C Spectre b
367,1	383,1	344	Cyclique / 2	✓	✓
385,1	401,1	362	Linéaire terminé acide alcool / 2		✓
457,2	473,1	434	Linéaire terminé alcool alcool / 2		✓
485,1	501,1	462	Linéaire terminé acide acide / 2		✓
539,2	555,1	516	Cyclique / 3	✓	✓
557,2	573,1	534	Linéaire terminé acide alcool / 3		✓
629,2	645,2	606	Linéaire terminé alcool alcool / 3		✓
657,2	673,2	634	Linéaire terminé acide acide / 3		✓
711,3	727,2	688	Cyclique / 4	✓	✓
729,3	745,2	706	Linéaire terminé acide alcool / 4		✓
801,3	817,3	778	Linéaire terminé alcool alcool / 4		✓
829,3	845,3	806	Linéaire terminé acide acide / 4		✓
883,3	899,3	860	Cyclique / 5	✓	✓
901,3	917,3	878	Linéaire terminé acide alcool / 5		✓
973,4	989,4	950	Linéaire terminé alcool alcool / 5		✓
1001,3	1017,3	979	Linéaire terminé acide acide / 5		✓
1073,4	1089,4	1050	Linéaire terminé acide alcool / 6		✓
1145,6	1161,6	1123	Linéaire terminé alcool alcool / 6		✓
1173,4	1189,4	1150	Linéaire terminé acide acide / 6		✓
1245,5	1261,4	1223	Linéaire terminé acide alcool / 7		✓
1317,5	1333,4	1295	Linéaire terminé alcool alcool / 7		✓
1345,5	1361,4	1323	Linéaire terminé acide acide / 7		✓
1417,5	1433,5	1395	Linéaire terminé acide alcool / 8		✓
1489,6	1505,6	1467	Linéaire terminé alcool alcool / 8		✓
1517,5	1533,5	1495	Linéaire terminé acide acide / 8		✓
1589,6	1605,6	1567	Linéaire terminé acide alcool / 9		✓

Dans le cas du PBS conservé au sec à température ambiante, les quatre pics majoritaires qui étaient présents en CES apparaissent également sur le spectre a de la Figure 15 obtenu en MALDI-TOF. Ces quatre oligomères ont été identifiés comme étant des oligomères cycliques, composés de 2, 3, 4 et 5 motifs de répétition.

Pour un vieillissement à 40°C en atmosphère humide, le spectre b de la Figure 15 montre la présence de nombreux pics qui rappellent le profil obtenu en CES. Les quatre oligomères cycliques observés sur le spectre (a) sont également présents sur le spectre (b) mais on note l'apparition de nombreux oligomères qui se révèlent être des oligomères linéaires. Trois populations d'oligomères linéaires apparaissent sur les spectres, les oligomères linéaires terminés par une fonction acide et une

fonction alcool, ceux terminés par deux fonctions alcool et ceux terminés par deux fonctions acide. Les oligomères ont des longueurs qui varient entre 2 et 9 motifs de répétitions.

Ces mêmes oligomères du PBS-400Ti vieilli 285 jours à sec et température ambiante et à 40°C sous atmosphère humide ont été analysés par spectrométrie RMN ^1H afin de confirmer les analyses précédentes. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 16.

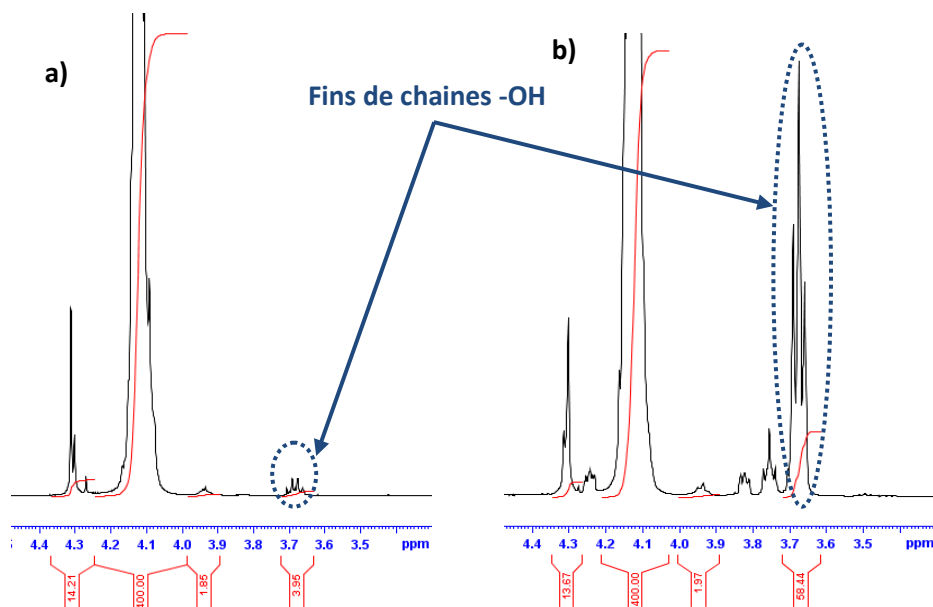


Figure 16 Spectre RMN ^1H (CDCl_3) des oligomères du PBS-400Ti vieilli 285 jours (a) à sec et température ambiante et (b) à 40°C sous atmosphère humide

Les fins de chaines alcool ont été identifiées sur la Figure 16 (signal centré à 3,65 ppm). Le spectre (a) montre la présence d'une faible quantité de fins de chaines alcool alors que le spectre (b) en révèle un grand nombre. Ces observations confirment les analyses précédentes. En effet, les oligomères du PBS vieilli à sec et température ambiante sont majoritairement des oligomères cycliques qui ne possèdent donc pas de fins de chaines. Au contraire, les oligomères du PBS vieilli à 40°C sous atmosphère humide, dont les analyses précédentes ont révélé la présence de nombreux oligomères linéaires, montrent un grand nombre de fins de chaines alcool.

Toutes ces analyses confirment bien la dégradation du PBS par un mécanisme d'hydrolyse chimique et mettent en avant l'influence importante de la température et de l'humidité dans la dégradation.

5. Impact sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques

Les propriétés mécaniques peuvent être grandement modifiées par la dégradation hydrolytique. Afin d'évaluer l'impact sur les grandeurs caractéristiques du PBS telles que le module d'Young, la contrainte au seuil d'écoulement ou l'allongement à la rupture, des essais mécaniques en traction ont été réalisés sur des éprouvettes injectées à 160°C de deux PBS préalablement séchés, le PBS-400Ti et le PBS commercial Enpol 4560J, puis stockées à 40°C sous atmosphère humide. L'évolution des propriétés est présentée sur la Figure 17.

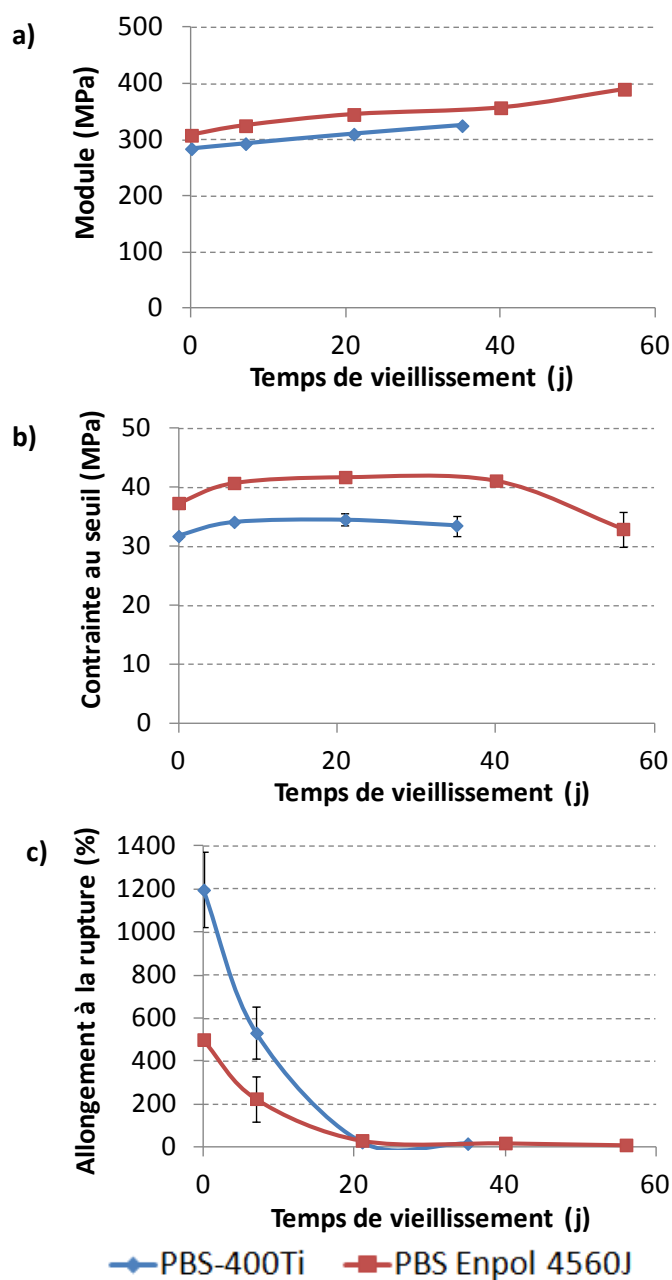


Figure 17 Evolution des propriétés mécaniques en traction du PBS-400Ti et du PBS Enpol 4560J après vieillissement à 40°C/100%HR

(a) Module d'Young (b) Contrainte au seuil d'écoulement (c) Allongement à la rupture

En ce qui concerne le module, on constate une légère augmentation pouvant s'expliquer par une augmentation du taux de cristallinité avec la dégradation hydrolytique, comme cela est décrit par plusieurs auteurs [12-16], et mis en évidence sur la Figure 18. Les variations de la contrainte au seuil sont moins significatives, mais on peut quand même remarquer une légère augmentation lors des 7 premiers jours de vieillissement, puis une stabilisation et enfin une chute, observée pour le PBS Enpol 4560J au bout de 56 jours, due à une dégradation hydrolytique importante du matériau. Au contraire, l'allongement à la rupture est significativement modifié avec la dégradation hydrolytique [17-22]. Plus le polymère est dégradé, et plus l'allongement à la rupture diminue. En effet, la dégradation hydrolytique entraîne des coupures de chaînes et par conséquent la formation de chaînes plus courtes qui limitent les enchevêtrements présents dans le polymère et diminuent l'allongement à la rupture jusqu'à l'observation d'un comportement fragile [22, 23]. Aussi, le vieillissement hydrolytique en phase solide est un phénomène hétérogène et génère de nombreux défauts comme des fissures qui vont également diminuer l'allongement à la rupture [12, 22, 24].

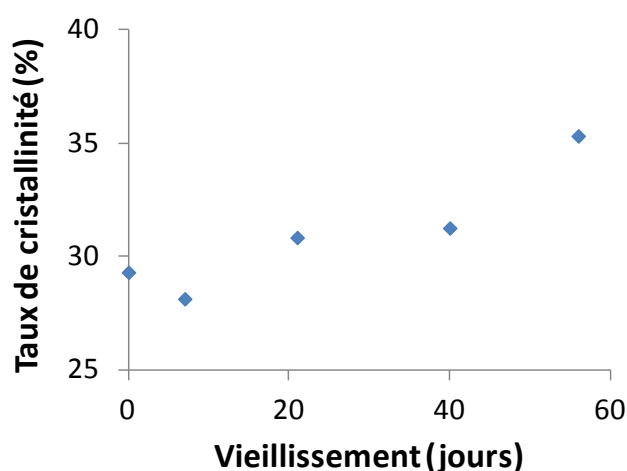


Figure 18 Evolution du taux de cristallinité mesuré à la première montée du PBS Enpol 4560J en fonction du temps d'exposition à 40°C/100% HR

Suite à ces résultats, il semblait intéressant d'établir une corrélation entre l'allongement à la rupture et la viscosité réduite, qui diminuent avec l'avancement du vieillissement hydrolytique. La Figure 19 montre que l'allongement à la rupture devient très faible lorsque la viscosité réduite atteint une valeur d'environ 140 mL/g, correspondant à une masse molaire moyenne en nombre M_n d'environ 24000 g/mol (calculée à l'aide des paramètres MHS déterminés par RMN ^1H), qui constitue une valeur critique. La masse molaire initiale du PBS va donc avoir une influence importante sur la conservation des propriétés mécaniques.

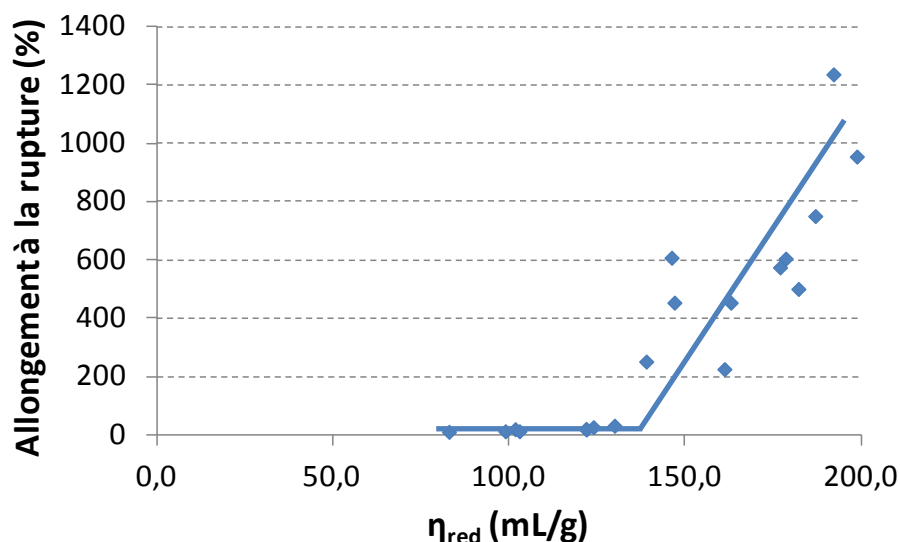


Figure 19 Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la viscosité réduite en solution pour le PBS

Enfin, des analyses thermomécaniques dynamiques (DMA) en torsion ont été réalisées afin d'évaluer l'influence du vieillissement hydrolytique sur les propriétés du PBS. Les mesures ont été réalisées entre -60 et 100°C à une fréquence de 1 Hz afin de pouvoir observer les relaxations principales T_α associées aux températures de transition mécanique des polymères. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 20. Les valeurs de modules G' et G'' montrent une légère augmentation avec le temps de vieillissement jusqu'à 49 jours. Ce phénomène peut être lié à l'augmentation du taux de cristallinité observé avec la dégradation hydrolytique et confirme les résultats obtenus lors des essais de traction. Les courbes de tangente δ montrent une légère diminution de la température de relaxation α avec l'avancement du vieillissement jusqu'à 49 jours. En effet, la T_α diminue suite à l'augmentation de la mobilité moléculaire résultant de la diminution de la masse molaire due à la dégradation hydrolytique [21].

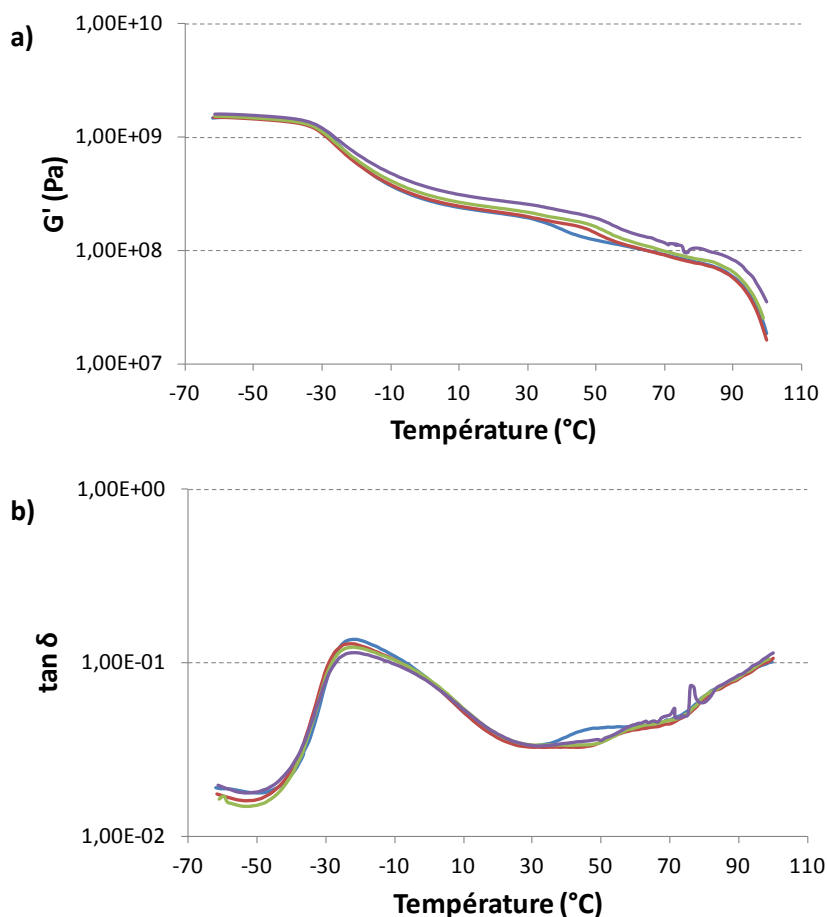


Figure 20 Courbes obtenues en DMA a) G' , b) G'' , c) $\tan \delta$, pour le PBS-400Ti après vieillissement à 40°C 100% HR pendant un temps t – (—) t_0 , (—) t_7j , (—) t_{21j} , (—) t_{49j}

6. Rôle du catalyseur dans la dégradation

Notre étude de vieillissement du PBS a mis en évidence une influence importante du catalyseur dans la dégradation hydrolytique des polyesters. Cependant, les conclusions établies n'ont pas permis de déterminer si la nature du catalyseur influençait directement la dégradation hydrolytique en conditions douces ou si le catalyseur entraînait en jeu indirectement en conduisant à la formation d'un taux de fonctions acide plus ou moins important lors de la synthèse du PBS.

a. Elimination du catalyseur

Afin d'éliminer le catalyseur présent dans le PBS, une méthode de solubilisation dans le chloroforme puis précipitation dans le méthanol a été utilisée. Le polymère est ensuite récupéré après trois rinçages au méthanol et filtrations sous vide. En effet, si le catalyseur est sous forme libre dans le PBS, il va se mettre en solution dans le chloroforme lors de la solubilisation du polymère et rester en solution après précipitation du PBS dans le méthanol.

Cependant, en étudiant la dégradation hydrolytique de ce PBS a priori dépourvu de catalyseur, appelé PBS purifié, on ne remarque aucune amélioration au niveau de la stabilité face à l'hydrolyse (cf. Figure 21). Suite à cette observation, une analyse élémentaire a été effectuée pour savoir si le titane a été éliminé du PBS lors de cette purification par solubilisation / précipitation ou bien s'il est resté dans le polymère.

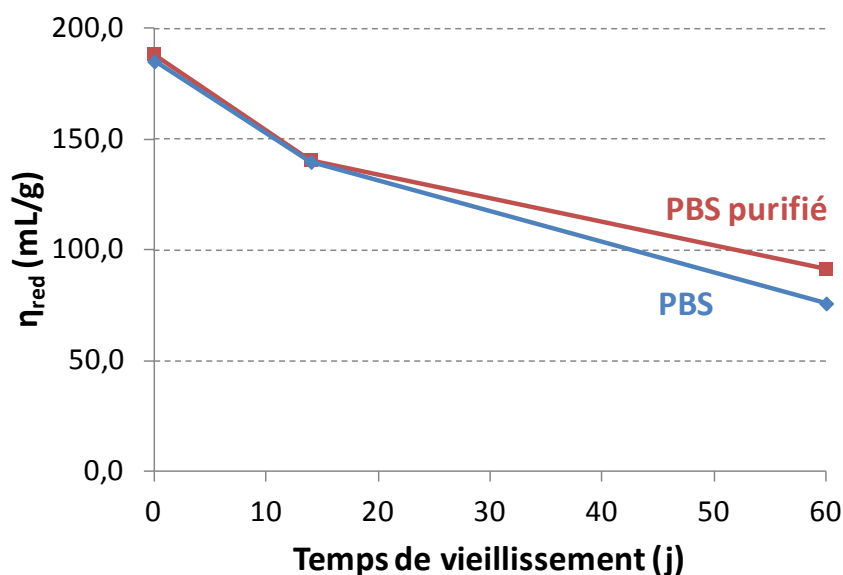


Figure 21 Evolution de la viscosité réduite du PBS-400Ti et du PBS-400Ti purifié en fonction du temps de vieillissement à 40°C/100% HR

Tableau 9 Taux de titane mesuré par analyse élémentaire dans les échantillons PBS-400Ti et PBS-400Ti purifié

Référence échantillon	Taux de titane (ppm)
PBS-400Ti	398
PBS-400Ti purifié	376

Les résultats des analyses élémentaires (cf. Tableau 9) montrent que le catalyseur n'a pas été éliminé par cette méthode, montrant alors qu'il est probablement inclus dans la chaîne de polymère et ne permet pas de conclure quant au rôle du catalyseur dans la dégradation hydrolytique du PBS.

b. Neutralisation du catalyseur

La méthode de solubilisation / précipitation décrite précédemment ne permettant pas d'éliminer le catalyseur, cette partie a pour objectif d'ajouter des composés destinés à le neutraliser. Pour cela, des composés à base de phosphore, capable de former un complexe avec le catalyseur métallique,

sont utilisés [25, 26]. Ces composés sont décrits dans la littérature [25, 27-29] et largement utilisés en industrie au cours de la synthèse des polyesters [30, 31]. Deux phosphites ont été sélectionnées, la tris(nonylphenyl phosphite) (TNPP) et l'hypophosphite de sodium (NaPH_2O_2) (cf. Figure 22). Ces phosphites ont été ajoutées dans le réacteur en fin de synthèse du PBS, en quantité équivalente de phosphore par rapport au titane, soit 400 ppm de phosphore pour 400 ppm de titane.

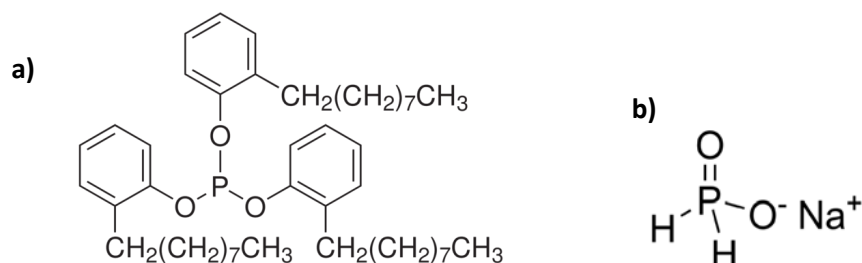


Figure 22 Formules chimiques (a) de la tris(nonylphenyl phosphite) (TNPP) et (b) de l'hypophosphite de sodium (NaPH_2O_2)

La dégradation hydrolytique des polymères synthétisés a été étudiée à 40°C sous atmosphère humide (cf. Figure 23). Les résultats montrent que la stabilité du PBS face à l'hydrolyse n'est pas améliorée avec l'ajout des phosphites. Ces informations ne permettent pas non plus de mettre en évidence le rôle du catalyseur. En effet, si les phosphites n'ont pas joué le rôle attendu de neutraliseur de catalyseur, aucune amélioration ne peut être observée. Au contraire, si les phosphites ont joué leur rôle, cela signifie que le catalyseur n'a pas de rôle immédiat sur la dégradation hydrolytique en conditions douces mais que c'est le taux de fins de chaînes acide engendré lors de la synthèse du PBS qui entre en jeu. Des expériences supplémentaires faisant varier le taux de phosphite ajouté pourrait peut être permettre de conclure sur ce sujet.

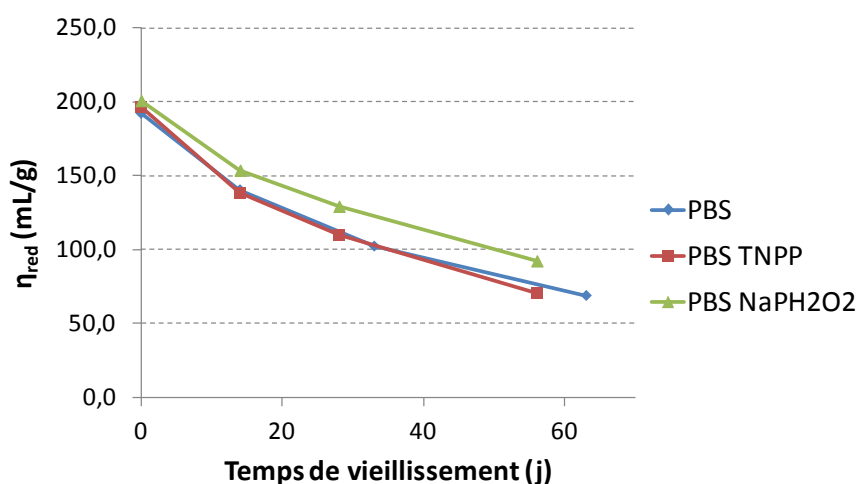


Figure 23 Evolution de la viscosité réduite du PBS-400Ti et des PBS-400Ti modifiés avec la TNPP et la NaPH_2O_2 (400 ppm de phosphore) en fonction du temps de vieillissement à 40°C/100% HR

III. Conclusion du chapitre 2

Cette étude de vieillissement a permis de comprendre le comportement du PBS lors du stockage. Dans un premier temps, l'hypothèse de l'hydrolyse chimique du polyester en tant que mécanisme principal de dégradation a pu être validée. La présence combinée de chaleur et d'humidité conduit à une dégradation très rapide du PBS.

La dégradation du PBS par hydrolyse a montré une forte diminution des masses molaires et l'apparition d'oligomères.

Les oligomères présents dès la fin de la synthèse ont été identifiés comme étant des oligomères cycliques (présents à hauteur de 1 à 2% en masse dans le PBS), alors que la dégradation par hydrolyse va engendrer la formation d'oligomères linéaires.

Le rôle du catalyseur dans la dégradation hydrolytique n'a pas pu être clairement identifié, il n'a pas été possible de conclure si celui-ci entre directement en jeu en catalysant la dégradation ou indirectement en conduisant à un nombre de fins de chaînes acide plus ou moins important lors de la synthèse.

Les propriétés mécaniques sont affectées par la dégradation hydrolytique et en particulier l'allongement à la rupture qui diminue de 50% après 7 jours de vieillissement à 40°C/100%HR et qui devient très faible après 21 jours. Ces observations ont permis de déterminer une masse molaire critique, de 24000 g/mol déterminée à partir des paramètres MHS par RMN ^1H , à partir de laquelle le PBS devient cassant.

D'après cette étude, il apparaît important de trouver des solutions efficaces permettant de limiter la dégradation du PBS par hydrolyse, ce qui constituera l'objectif du prochain chapitre.

Références bibliographiques

1. Jacquel, N.; Freyermouth, F.; Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Pascault, J.P.; Fuertes, P.; Saint-Loup, R., *Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 2011. **49**(24): p. 5301-5312.
2. Kanemura, C.; Nakashima, S.; Hotta, A., *Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing*. Polym. Degrad. Stab., 2012. **97**(6): p. 972-980.
3. Tsuji, H.; Ishida, T., *Poly(L-lactide). X. Enhanced surface hydrophilicity and chain-scission mechanisms of poly(L-lactide) film in enzymatic, alkaline, and phosphate-buffered solutions*. J. Appl. Polym. Sci., 2003. **87**(10): p. 1628-1633.
4. Papageorgiou, G.Z.; Achilias, D.S.; Bikiaris, D.N., *Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions*. Macromol. Chem. Phys., 2007. **208**(12): p. 1250-1264.
5. Cha, Y.; Pitt, C.G., *The biodegradability of polyester blends*. Biomaterials, 1990. **11**(2): p. 108-112.
6. Scott, G., *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 2002: Kluwer Academic Publishers.
7. Burgoyne, C.; Merii, A., *On the hydrolytic stability of polyester yarns*. J. Mater. Sci., 2007. **42**(8): p. 2867-2878.
8. Tsuji, H.; Ikarashi, K., *In Vitro Hydrolysis of Poly(l-lactide) Crystalline Residues as Extended-Chain Crystallites: II. Effects of Hydrolysis Temperature*. Biomacromolecules, 2004. **5**(3): p. 1021-1028.
9. Hakkarainen, M.; IS, A., *Degradation Products of Aliphatic and Aliphatic-Aromatic Polyesters*. Chromatography for Sustainable Polymeric Materials: Renewable, Degradable and Recyclable, 2008. **211**: p. 85-116.
10. Pasch, H.; Rode, K., *Use of matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for molar mass-sensitive detection in liquid chromatography of polymers*. Journal of Chromatography A, 1995. **699**(1-2): p. 21-29.
11. Pasch, H.; Schrepp, W., *Maldi-Tof Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*. 2003: Springer.
12. Bastioli, C.; Guanella, I.; Romano, G., *Effects of water sorption on the physical properties of PET, PBT, and their long fibers composites*. Polym. Compos., 1990. **11**(1): p. 1-9.
13. Launay, A.; Thominet, F.; Verdu, J., *Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study*. Polym. Degrad. Stab., 1999. **63**(3): p. 385-389.
14. Ballara, A.; Verdu, J., *Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate*. Polym. Degrad. Stab., 1989. **26**(4): p. 361-374.
15. Hosseini, S.S.; Taheri, S.; Zadhoush, A.; Mehrabani-Zeinabad, A., *Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci., 2007. **103**(4): p. 2304-2309.
16. Sammon, C.; Yarwood, J.; Overall, N., *A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols*. Polymer, 2000. **41**(7): p. 2521-2534.
17. Jacques, V.; Emmanuel, R., *Vieillissement chimique des polymères Mécanismes de dégradation*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2011. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3151).
18. Sheikhzadeh, M.; Ghaeli, I.; Pirzadeh, E.; Bateni, F., *The effect of hydrolytic and thermal degradation on mechanical properties of industrial polyester yarns*. J. Appl. Polym. Sci., 2010. **116**(4): p. 1929-1932.
19. Datye, K.V.; Palan, B.H., *Effect of alkali on filaments of poly(ethylene terephthalate) and its copolyesters*. J. Appl. Polym. Sci., 1989. **38**(8): p. 1447-1468.

20. Brown, D.W.; Lowry, R.E.; Smith, L.E.; Science, C.f.M.S.P.; Division, S.; Archives, N., *Prediction of the long term stability of polyester-based recording media*. 1982: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Center for Materials Science, Polymer Science and Standards Division.
21. Tsuji, H.; Mizuno, A.; Ikada, Y., *Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution*. J. Appl. Polym. Sci., 2000. **77**(7): p. 1452-1464.
22. Fayolle, B.; Verdu, J., *Effet du vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques des polymères*. Matériaux et techniques, 2000. **88**(11-12): p. 3-10.
23. Verdu, J.; Richaud, E., *Vieillissement chimique des polymères Mécanismes de dégradation*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2011. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3151).
24. Verdu, J., *Vieillissement des plastiques*. 1984: Association française de normalisation.
25. Hamid, S.H., *Handbook of Polymer Degradation, Second Edition*. 2000: Taylor & Francis.
26. Murugavel, R.; Choudhury, A.; Walawalkar, M.G.; Pothiraja, R.; Rao, C.N.R., *Metal Complexes of Organophosphate Esters and Open-Framework Metal Phosphates: Synthesis, Structure, Transformations, and Applications*. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), 2008. **108**(9): p. 3549-3655.
27. Golovoy, A.; Cheung, M.F.; Carduner, K.R.; Rokosz, M.J., *The influence of aging on the effectiveness of an organophosphite in suppressing transesterification in polymer blends*. Polym. Bull. (Berlin), 1989. **21**(3): p. 327-334.
28. Cicero, J.A.; Dorgan, J.R.; Dec, S.F.; Knauss, D.M., *Phosphite stabilization effects on two-step melt-spun fibers of polylactide*. Polym. Degrad. Stab., 2002. **78**(1): p. 95-105.
29. Lehermeier, H.J.; Dorgan, J.R., *Melt rheology of poly(lactic acid): Consequences of blending chain architectures*. Polym. Eng. Sci., 2001. **41**(12): p. 2172-2184.
30. Takiyama, E.; Fujimaki, T.; Seki, S.; Hokari, T.; Hatano, Y., *Method for manufacturing biodegradable high molecular aliphatic polyester*, (Showa Highpolymer Co., Ltd) US 5,310,782
31. Chung, H.S.; Lee, J.W.; Kim, D.H.; Jun, J.N.; Lee, S.W., *Polyester resin and a process for preparing the same*, (Ire Chemical Ltd.) US6063895A

Chapitre 3

Limitation de la dégradation hydrolytique du poly(butylène succinate) par modifications chimiques

Sommaire

I.	Introduction.....	106
II.	Synthèse de copolymères.....	106
1.	Copolymères statistiques à caractère hydrophobe	107
a.	Copolymères à chaîne alkyle latérale.....	107
i.	Matériaux utilisés	107
ii.	Synthèse	108
iii.	Caractérisations.....	109
iv.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	114
b.	Copolymères possédant un motif téréphtalique	118
i.	Matériaux utilisés	118
ii.	Synthèse	118
iii.	Caractérisations.....	121
iv.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	124
c.	Copolymère avec le poly(diméthyl siloxane) α,ω -dihydrodioxylé	127
i.	Matériaux utilisés	127
ii.	Synthèse	127
iii.	Caractérisations.....	128
iv.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	130
2.	Modification par des polyoléfines.....	132
a.	Matériaux utilisés	132
b.	Mise en œuvre.....	133
c.	Dégradation hydrolytique	134
3.	Conclusion	135
III.	Blocage des fins de chaînes acide	136
1.	Utilisation d'un monoépoxy	137
2.	Utilisation de bloqueurs de chaînes multifonctionnels.....	139
a.	Mise en œuvre des matériaux.....	139
i.	Utilisation du Joncryl en extrudeuse	139
ii.	Utilisation de diépoxy en réacteur de synthèse	141
b.	Caractérisations.....	143
c.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	149
3.	Conclusion	151
IV.	Conclusion du chapitre 3	152
	Références bibliographiques	153

I. Introduction

La dégradation hydrolytique des polyesters dépend d'un grand nombre de facteurs, comme cela a été décrit dans le chapitre 1, et en particulier les températures caractéristiques du polymère, le taux de cristallinité, le caractère plus ou moins hydrophile du matériau mais aussi la présence de fins de chaînes. Ces deux derniers points peuvent être modifiés en mettant en jeu la synthèse de copolymères, conférant des propriétés différentes au PBS, ou en réalisant un blocage des extrémités de chaînes, notamment des fins de chaînes acide qui ont un rôle autocatalytique important dans la dégradation hydrolytique, et feront l'objet des études de ce chapitre.

II. Synthèse de copolymères

Comme décrit dans le chapitre 1, la cinétique de dégradation hydrolytique va être significativement influencée par la présence d'une nouvelle unité dans la chaîne et va dépendre du caractère hydrophile ou hydrophobe du comonomère utilisé. Ahn *et al.* [1] ont montré que la cinétique de dégradation hydrolytique était plus importante dans le cas du PBS que pour un copolymère poly(butylène succinate-co-butylène adipate) (PBSA). Les auteurs ont alors suggéré que la présence des unités adipate augmente la nature hydrophobe des copolyesters, par la présence d'un plus grand nombre de carbones dans la chaîne, et limite ainsi la dégradation hydrolytique. Cependant, l'introduction d'un comonomère dans un matériau entraîne des irrégularités dans la chaîne et engendre une diminution du taux de cristallinité [2], et par conséquent augmente la phase amorphe hydrolysable plus facilement. De nombreux auteurs ont montré l'évolution du degré de cristallinité en fonction de la proportion en comonomère dans les copolymères du PBS [3-6] et ont mis en évidence sa diminution jusqu'à ce que le taux en comonomère atteigne 50% molaires puis une réaugmentation, dans les cas où le comonomère utilisé est associé à un homopolymère cristallin.

L'objectif de cette première partie est donc de trouver un compromis entre diminution de la cristallinité et augmentation du caractère hydrophobe.

1. Copolymères statistiques à caractère hydrophobe

a. Copolymères à chaîne alkyle latérale

i. Matériaux utilisés

Afin d'augmenter le caractère hydrophobe du PBS, la première solution envisagée a été d'utiliser des comonomères à chaîne alkyle latérale, possédant un caractère plus hydrophobe que les monomères du PBS. Trois composés possédant des longueurs de chaînes alkyles latérales différentes ont été sélectionnés et sont présentés sur la Figure 1. Leurs caractéristiques physiques principales sont décrites dans le Tableau 1.

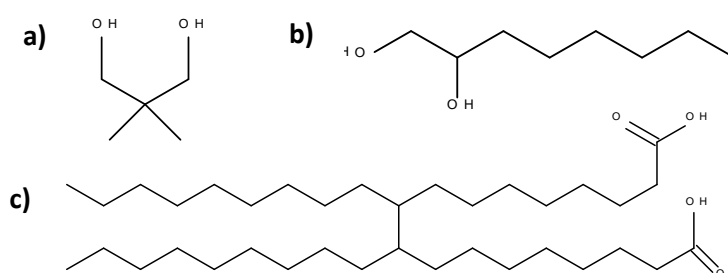


Figure 1 Monomères à chaînes alkyles latérales utilisés

a) Néopentylglycol b) 1,2-octanediol c) Pripol 1009

Tableau 1 Caractéristiques physiques principales des monomères à chaînes alkyles latérales utilisés

		Caractéristiques physiques			
	Fournisseur	Forme physique à 25°C	Tf (°C)	Téb (°C)	M (g/mol)
Néopentylglycol	Sigma Aldrich	Solide	129	208 (760 mmHg)	104
1,2-octanediol	ABCR	Solide	36 - 38	131 – 132 (10 mmHg)	146
Pripol 1009	Croda	Liquide visqueux	/	/	572 ^a

^a Calculée à partir de l'indice d'acide du Pripol 1009, valeur d'acide = 194-198 mgKOH/g

Ces composés ont été introduits dans la chaîne du PBS à hauteur de 5 et 10 % molaires par rapport à la quantité de diol (dans les cas du néopentylglycol et du 1,2-octanediol) ou de diacide (dans le cas du Pripol 1009) utilisée dans la synthèse d'un PBS classique, sachant que cette synthèse est réalisée avec un excès de diol de 5% molaires par rapport au diacide. Toutes les synthèses ont été réalisées à 230°C en utilisant 400 ppm de tetrabutoxyde de titane $Ti(Obu)_4$ comme catalyseur.

ii. Synthèse

Lors de la synthèse du PBS ou de ses copolymères, la variation du couple d'agitation, ΔC , permet de suivre l'évolution de la réaction de polycondensation dans la mesure où il traduit la viscosité du milieu réactionnel, lié à la longueur des chaînes du polymère. Le profil des courbes de synthèse est présenté sur la Figure 2.

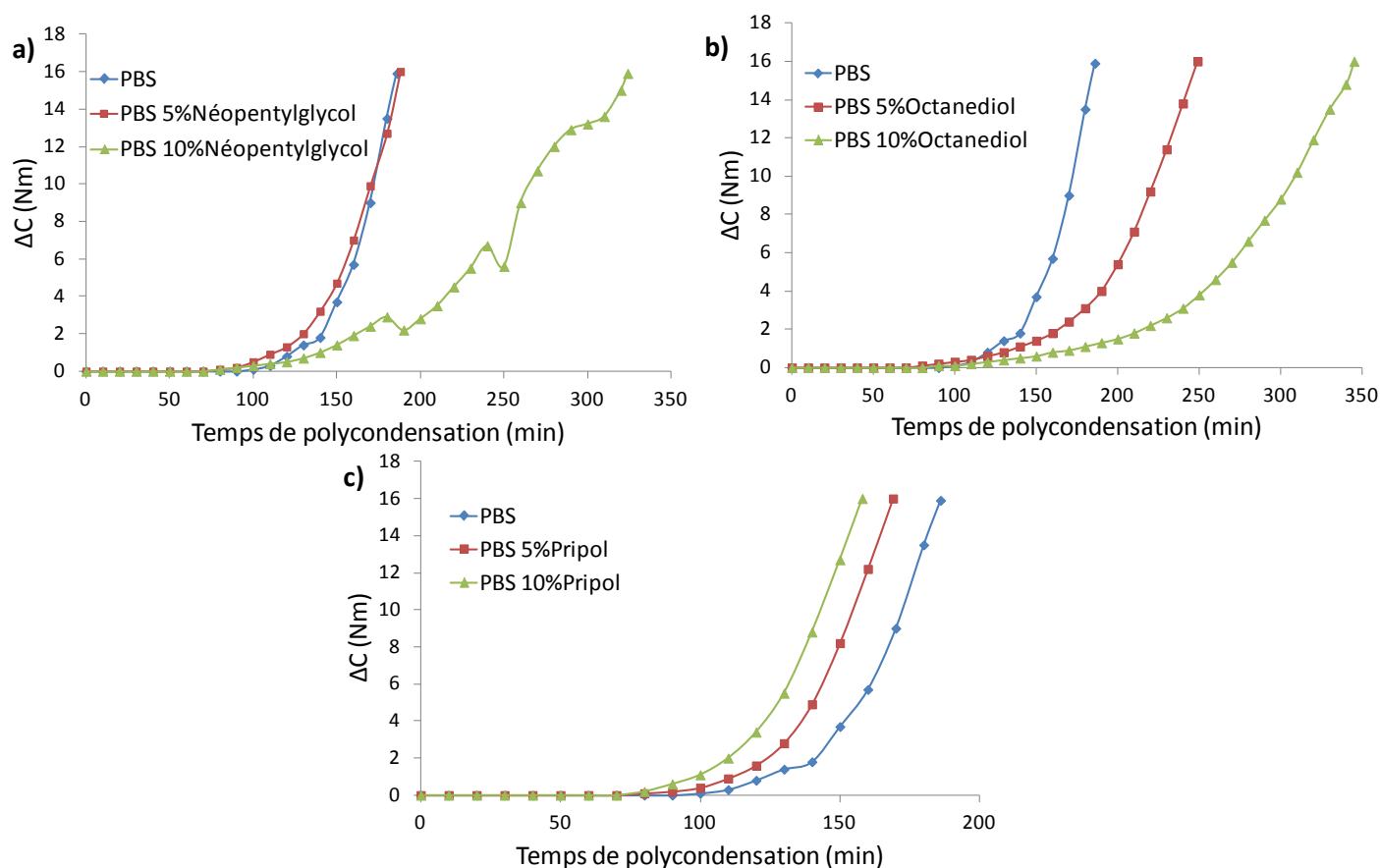


Figure 2 Evolution du couple d'agitation en fonction du temps de polycondensation pour les copolymères de PBS avec le néopentylglycol (a), le 1,2-octanediol (b) et le Pripol 1009 (c)

On remarque que l'introduction d'un comonomère dans les cas du néopentylglycol et du 1,2-octanediol ralentit de façon significative la cinétique de polycondensation. Au contraire, l'introduction de Pripol 1009 dans la chaîne conduit à une synthèse plus rapide que pour un PBS classique. Une hypothèse permettant d'expliquer ces observations serait de considérer la mobilité de la chaîne alkyle des différents comonomères entre les deux fonctions réactionnelles alcool ou acide. Dans les cas du néopentylglycol et du 1,2-octanediol, le nombre de carbone est diminué par rapport au 1,4-butanediol : trois et deux carbones pour le néopentylglycol et le 1,2-octanediol respectivement, alors que quatre carbones sont présents dans le 1,4-butanediol. Les groupements latéraux de ces deux molécules entraînent également une gêne stérique. Ainsi, on peut supposer que

la chaîne alkyle réactive est moins mobile avec ces comonomères. Le 1,2-octanediol possède également un alcool secondaire, moins réactif qu'un alcool primaire. Au contraire, dans le cas du Pripol 1009, dix-huit carbones séparent les deux fonctions acide réactives, permettant une grande mobilité de la chaîne et favorisant la réaction avec les fonctions alcool présentes dans le milieu.

Les compositions réelles en comonomère ont été évaluées par RMN ^1H et récapitulées dans le Tableau 2. Les valeurs obtenues montrent une bonne corrélation entre les fractions introduites et celles réellement présentes dans les chaînes de PBS. Les viscosités réduites sont du même ordre que pour le PBS, de l'ordre de 190 mL/g, légèrement inférieures pour le copolymère avec le Pripol 1009.

Tableau 2 Fractions molaires en comonomère néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009 lors de la synthèse de copolymères statistiques à base de PBS et viscosité réduite

Comonomère	Fraction en comonomère			η_{red} (mL/g)
	Fraction théorique (% molaire)	Fraction dans le copolymère ^a (% molaire)	Fraction dans le copolymère (% massique)	
PBS	/	/	/	192
Néopentylglycol	5	5,0	3,2	191
	10	9,8	6,2	195
1,2-octanediol	5	4,0	3,5	190
	10	8,0	7,0	188
Pripol 1009	5	4,6	13,6	176
	10	8,7	23,5	163

^a Calculée par RMN ^1H

iii. Caractérisations

Les copolymères synthétisés ont été caractérisés afin de déterminer l'influence des modifications chimiques sur les propriétés thermiques ainsi que sur le caractère hydrophile ou hydrophobe du PBS.

Les propriétés thermiques des copolymères ont été étudiées en DSC dans les conditions opératoires standards décrites en Annexe 1. La Figure 3 et la Figure 4 montrent l'allure des courbes obtenues, similaire pour les différents copolymères, ainsi que les profils de cristallisation influencés par la nature et le taux du comonomère.

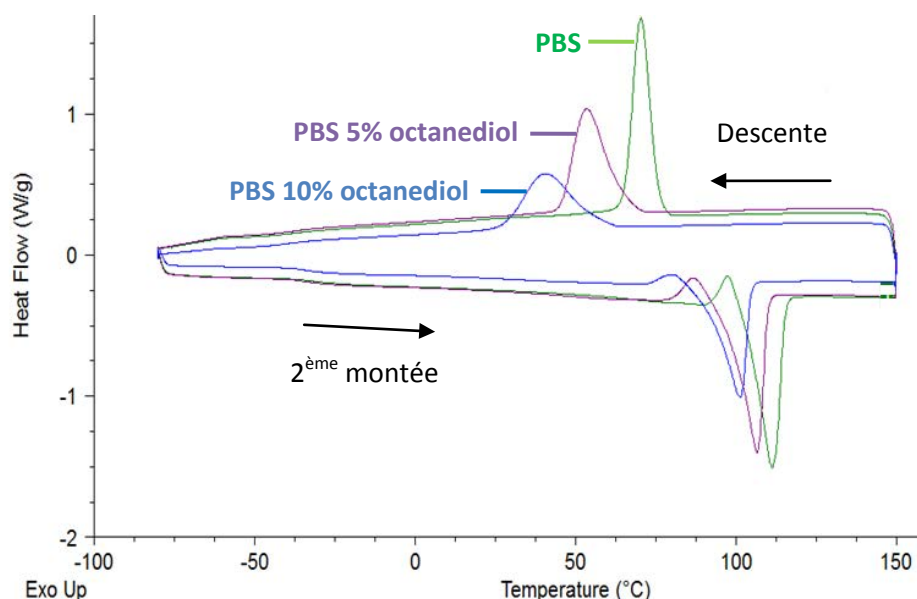


Figure 3 Profil des courbes obtenues en DSC. Exemple sur les copolymères de PBS modifiés par le 1,2-octanediol

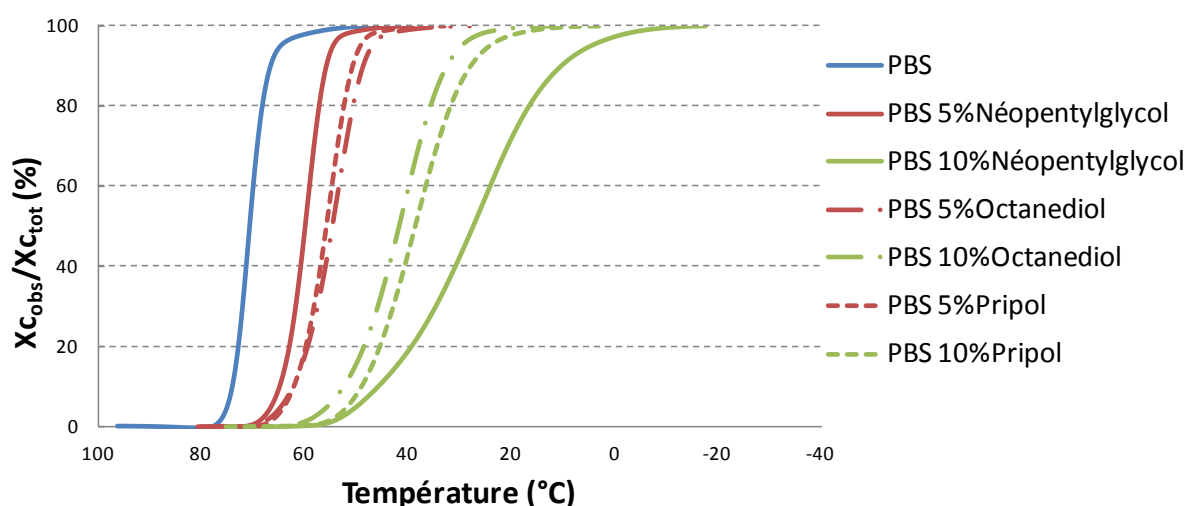


Figure 4 Profil de cristallisation des différents copolymères à chaîne alkyle latérale en fonction de la température (descente en température à 10°C/min)

Les différentes températures caractéristiques ainsi que les taux de cristallinité sont répertoriés dans le Tableau 3. Les données obtenues en DSC montrent une diminution des températures de fusion et de cristallisation ainsi que du taux de cristallinité avec l'introduction d'un comonomère dans la chaîne de PBS. Ces observations peuvent être expliquées par l'incorporation d'un motif différent de la chaîne de PBS qui va engendrer des irrégularités et empêcher la chaîne de PBS de bien s'ordonner pour former les domaines cristallins. Le polymère va donc avoir plus de difficultés à cristalliser, expliquant les températures de cristallisation plus faibles que dans le cas d'un PBS classique et les

vitesse de cristallisation diminuées, le copolymère à base de 10% de néopentylglycol étant celui qui présente le plus de difficultés à cristalliser. Des modifications de la température de transition vitreuse apparaissent également. Pour le néopentylglycol, la différence de température de transition vitreuse par rapport au PBS n'est pas significative. En ce qui concerne le 1,2-octanediol et le Pripol 1009, les températures de transition vitreuse diminuent et de façon importante dans le cas du Pripol 1009. Les motifs comonomères introduits dans la chaîne de PBS présentent des chaînes alkyles latérales qui constituent un motif souple par rapport au PBS classique et peuvent ainsi apporter plus de flexibilité dans la chaîne de polymère mais aussi donner plus de volume libre car elles écartent les chaînes. Ces observations confirment les résultats de Kozłowska *et al.* dans le cas d'un copolymère PBS-Pripol 1009 [7].

Tableau 3 Récapitulatif des résultats obtenus par DSC pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009

	1 ^{ère} montée				2 ^{ème} montée				Descente		
	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c ^a (%)	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c ^a (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c ^a (%)
PBS	-32	112	55	26	-33	111	62	30	70	56	27
PBS 5% Néopentylglycol	-31	106	52	25	-32	106	56	27	59	52	25
PBS 10% Néopentylglycol	-31	99	49	23	-31	99	50	24	25	44	21
PBS 5% 1,2-octanediol	-33	107	54	26	-35	107	57	27	54	56	27
PBS 10% 1,2-octanediol	-34	102	44	21	-35	101	45	21	40	44	21
PBS 5% Pripol 1009	-39	106	51	24	-41	106	57	27	55	51	24
PBS 10% Pripol 1009	-43	101	43	20	-44	101	46	22	32	46	22

^a ΔH_{f0} = 210 J/g [8]

Des logiciels de simulation, dont fait partie le logiciel Synthia, permettent d'obtenir des informations quantitatives sur les relations structure – propriétés des copolymères. La méthode de calcul implantée dans Synthia utilise les informations topologiques des polymères. L'avantage de cette méthode est que, contrairement à la méthode de contribution des groupes, elle ne nécessite pas de base de données et de nombreuses propriétés peuvent être prédites pour tout polymère résultant de la combinaison des neuf éléments suivants : carbone, hydrogène, azote, oxygène, silicone, soufre, fluor, chlore et brome [9]. Ainsi, une estimation de l'évolution de la T_g des copolymères à base de

néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009 a pu être calculée, conduisant à la Figure 5 et au Tableau 4.

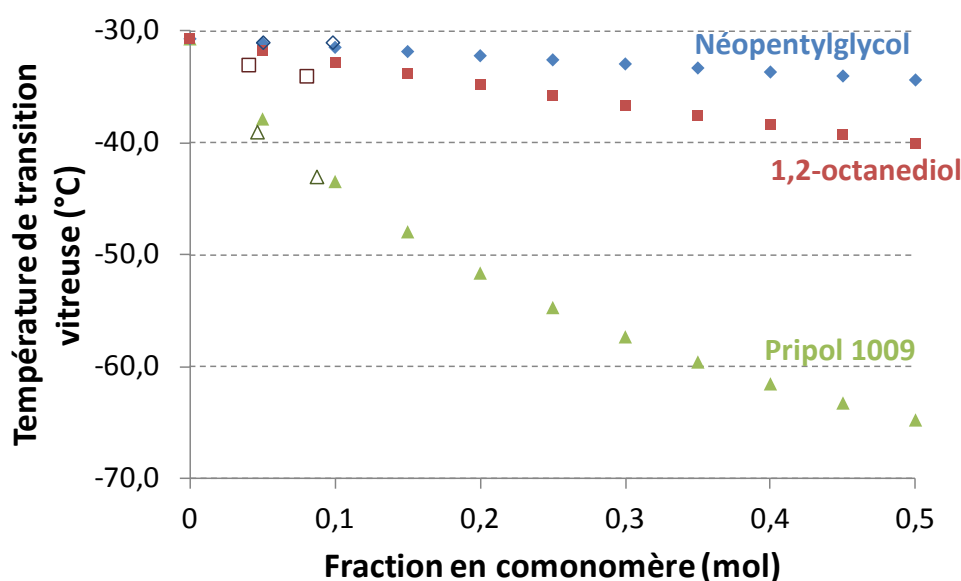


Figure 5 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en comonomère calculée avec le logiciel Synthia pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009 – les marqueurs pleins correspondent aux données calculées avec Synthia et les marqueurs vides aux données mesurées en DSC

Tableau 4 Comparaison des températures de transition vitreuse expérimentales et calculées pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009

	Composition réelle (% mol)	Tg exp ^a (°C)	Tg calculée ^b (°C)
PBS	/	-32	-31
PBS 5% Néopentylglycol	5,0	-31	-31
PBS 10% Néopentylglycol	9,8	-31	-31
PBS 5% 1,2-octanediol	4,0	-33	-32
PBS 10% 1,2-octanediol	8,0	-34	-32
PBS 5% Pripol 1009	4,6	-39	-37
PBS 10% Pripol 1009	8,7	-43	-42

^a Valeurs de Tg mesurées en DSC

^b Valeurs de Tg calculées avec le logiciel Synthia

Les valeurs de température de transition vitreuse mesurées expérimentalement et calculées avec la méthode de Synthia montrent une bonne corrélation et confirment la tendance à diminuer avec l'incorporation des comonomères dans le PBS.

Afin d'évaluer l'influence des motifs à chaîne alkyle latérale sur le caractère hydrophobe du PBS, des mesures d'angle de contact avec une goutte d'eau ont été réalisées (cf. Annexe 1). La Figure 6 présente les photos des gouttes d'eau observées sur les différents films de copolymères.

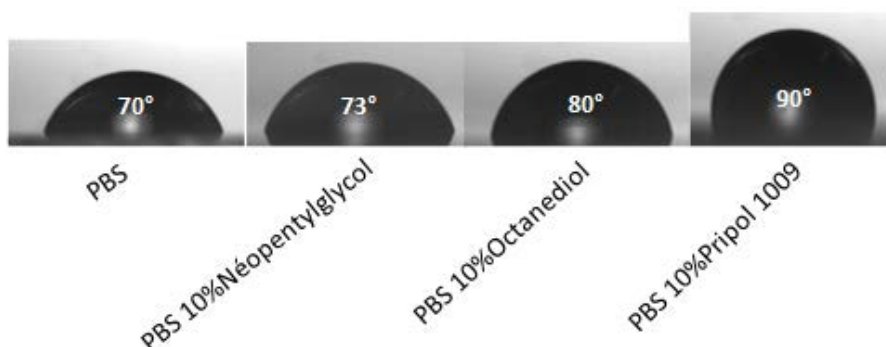


Figure 6 Mesure de l'angle de contact avec une goutte d'eau pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009 à température ambiante

Ces observations montrent nettement que l'angle de contact avec l'eau, et par conséquent l'hydrophobie des copolymères, augmente avec l'incorporation de chaînes alkyles latérales dans la chaîne de PBS. Aussi, plus la chaîne alkyle latérale est longue et plus l'hydrophobie de surface est importante. Ces conclusions sont en accord avec les objectifs de cette étude qui visent à augmenter l'hydrophobie du PBS pour limiter sa dégradation hydrolytique.

Afin de compléter la caractérisation des copolymères synthétisés, des tests de reprise en eau ont été mis en œuvre. Pour cela, des éprouvettes injectées ont été placées dans une enceinte à 40°C et 100% d'humidité puis la reprise en eau des matériaux a été évaluée par pesée régulière des éprouvettes. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 7.

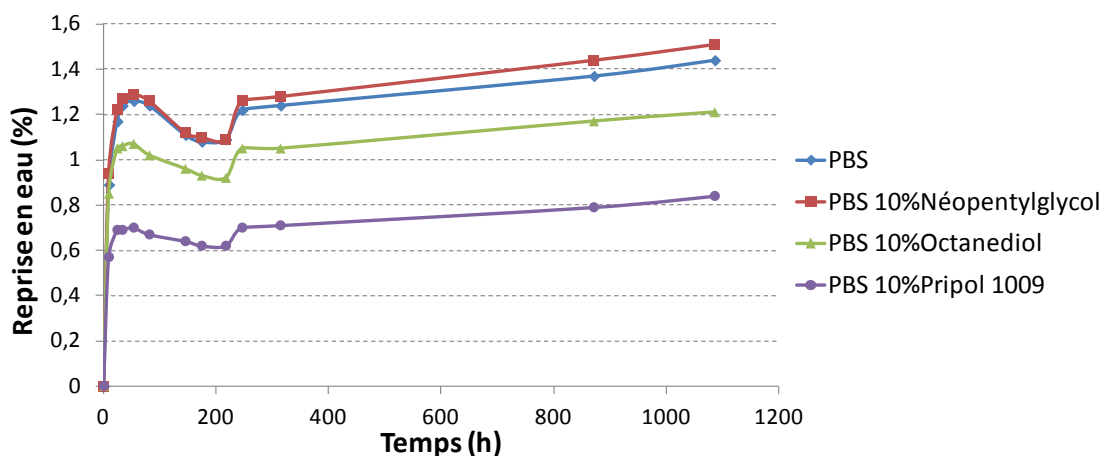


Figure 7 Test de reprise en eau des copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009

Les cinétiques de reprise en eau des copolymères sont similaires dans la mesure où un palier est atteint à environ 50h de test. Cependant, des différences importantes au niveau du taux de reprise en eau sont observées. Le copolymère à base de néopentylglycol présente un taux de reprise en eau légèrement supérieur à celui du PBS classique. Même si l'hydrophobie de surface a été légèrement augmentée par l'incorporation de ce comonomère, la cristallinité moins importante que pour un PBS classique ne permet pas de limiter la reprise en eau, comme l'ont mis en évidence Bastioli *et al.* [10]. Dans les cas des copolymères du 1,2-octanediol et du Pripol 1009, le taux de reprise en eau est bien moins important que pour le PBS, ce qui montre que l'hydrophobie apportée par ces comonomères domine par rapport à la perte de cristallinité. Comme pour la mesure de l'angle de contact avec l'eau, le taux de reprise en eau diminue lorsque la longueur de chaîne alkyle latérale augmente.

Sur toutes les courbes de reprise en eau, on observe une perte de masse après le premier maximum atteint après 50h de test. Ce phénomène a été observé par Bastioli *et al.* [10] dans le cas du PET et du PBT au dessus de leur température de transition vitreuse. Ils expliquent que, au dessus de T_g , la mobilité des chaînes de la phase amorphe entraîne une augmentation de la cristallinité au cours du vieillissement hydrolytique et engendre une perte de masse liée à la désorption de l'eau. Il se peut que nous observions la même chose pour le PBS. Par la suite, vers 200h d'exposition, le taux de reprise en eau des copolymères réaugmente très rapidement mais ce phénomène n'a pas pu être expliqué jusqu'à présent.

iv. Etude de la dégradation hydrolytique

La dégradation hydrolytique des copolymères a tout d'abord été évaluée sur des granulés placés en vieillissement à 40°C et 100% d'humidité. Des mesures de viscosité réduite et des dosages de fins de chaînes acide et alcool ont permis de suivre l'évolution des coupures de chaînes de polymères issues de la dégradation hydrolytique. La Figure 8 et le Tableau 5 représentent l'évolution de la viscosité réduite et des fins de chaînes respectivement pour le néopentylglycol, le 1,2-octanediol et le Pripol 1009.

Les résultats obtenus pour les différentes analyses sont concordants pour tous les copolymères. En ce qui concerne le copolymère à base de néopentylglycol, on constate que la stabilité face à l'hydrolyse n'est pas améliorée mais plutôt détériorée. En effet, la perte de cristallinité engendrée par l'incorporation de ce comonomère dans la chaîne de PBS, passant de 26% pour le PBS à 25% et 23% avec l'ajout de néopentylglycol à 5 et 10% respectivement, n'est pas compensée par son hydrophobie. Dans le cas du 1,2-octanediol, l'incorporation à 5%mol compense juste la perte de

cristallinité et la stabilité est légèrement améliorée à un taux de 10%mol. Enfin, pour le Pripol 1009, l'hydrophobie apportée compense nettement la perte de cristallinité même à 5%mol et permet d'améliorer significativement la stabilité du PBS.

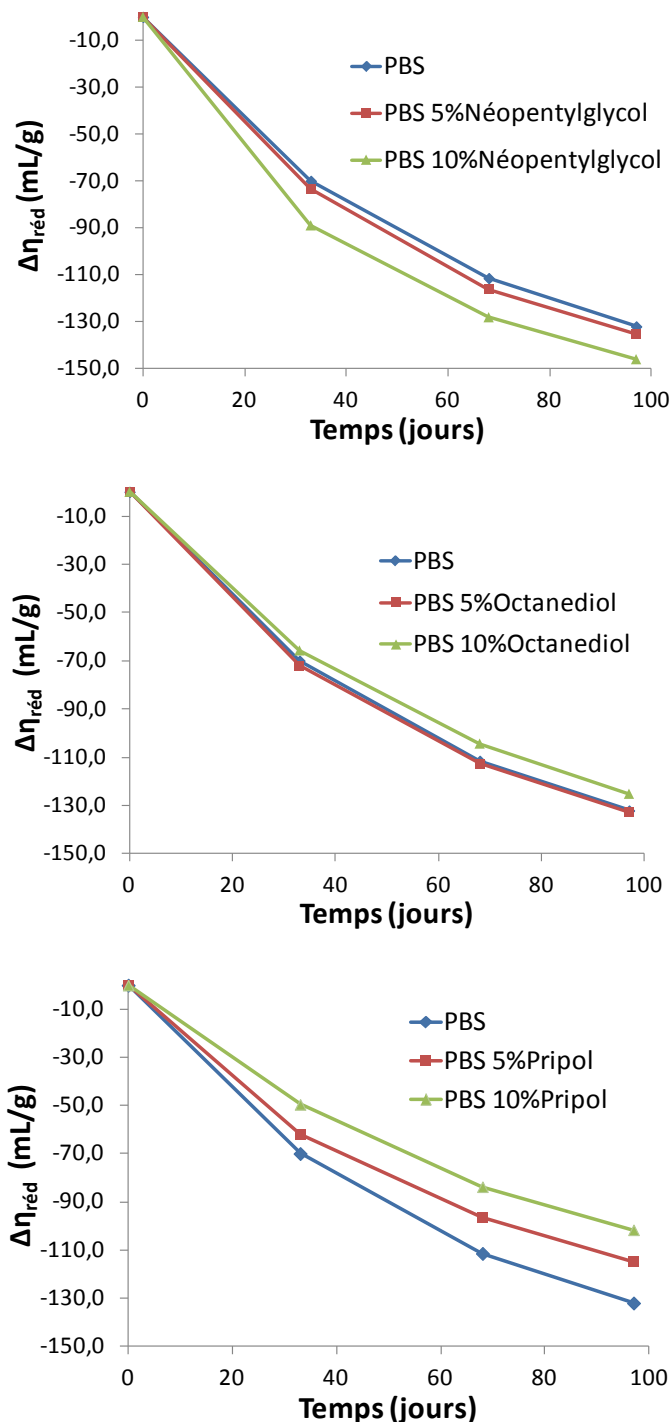


Figure 8 Evolution de la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009

Tableau 5 Récapitulatif des dosages de fins de chaînes acide et alcool

Echantillon	Durée de vieillissement (j)	Fins de chaînes acides		Fins de chaînes alcools	
		[COOH] (μeq/g)	Δ[COOH] (μeq/g)	[OH] (μeq/g)	Δ[OH] (μeq/g)
PBS	0	101	0	13	0
	33	120	19	35	21
	68	155	54	68	55
	97	197	96	108	95
PBS 5% Néopentylglycol	0	98	0	9	0
	33	132	34	30	20
	68	169	71	61	52
	97	211	113	98	89
PBS 10% Néopentylglycol	0	113	0	6	0
	33	151	38	29	23
	68	199	86	62	56
	97	250	137	92	86
PBS 5% 1,2-octanediol	0	104	0	10	0
	33	126	22	34	23
	68	165	61	65	54
	97	207	103	99	89
PBS 10% 1,2-octanediol	0	97	0	11	0
	33	109	12	29	18
	68	139	42	54	43
	97	173	76	83	73
PBS 5% Pripol 1009	0	109	0	10	0
	33	122	13	30	21
	68	156	47	58	48
	97	189	80	85	75
PBS 10% Pripol 1009	0	111	0	8	0
	33	119	8	25	17
	68	148	37	49	41
	97	178	67	70	61

Afin de compléter l'étude de la dégradation de ces copolymères, il était important de s'intéresser à l'évolution des propriétés mécaniques lors de l'hydrolyse. Des éprouvettes de traction ont ainsi été injectées sur les copolymères à 10% molaires de comonomère puis stockées à 40°C et 100% d'humidité. Les mesures de traction ont été réalisées sur éprouvettes séchées à 25°C sous vide dynamique pendant 4 jours pour extraire l'eau absorbée sans dégrader le PBS. La vitesse de traction a été adaptée à 20mm/min. Les résultats de module d'Young et d'allongement à la rupture obtenus pour les différents copolymères ont été représentés sur la Figure 9.

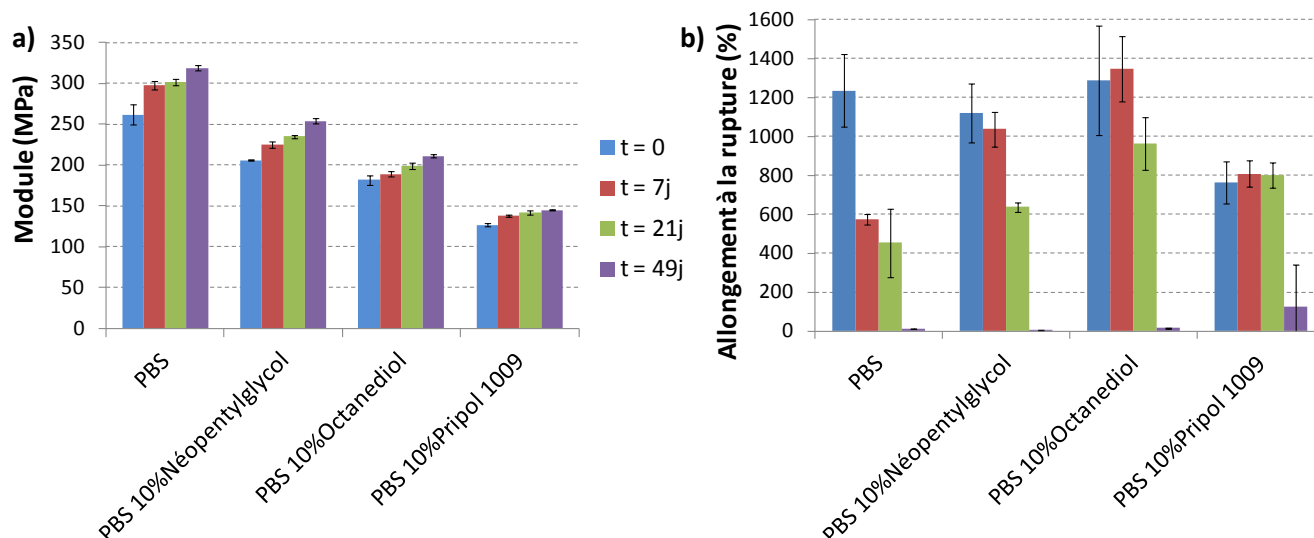


Figure 9 Evolution des propriétés mécaniques des copolymères en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100%HR – a) Module d'Young, b) Allongement à la rupture

En ce qui concerne le module d'Young, on constate une légère augmentation pouvant s'expliquer par une augmentation du taux de cristallinité avec la dégradation hydrolytique, comme cela avait été expliqué dans le chapitre 2 et décrit par plusieurs auteurs [10-14]. Au contraire, l'allongement à la rupture est significativement modifié avec la dégradation hydrolytique [15-20]. Plus le polymère est dégradé, et plus l'allongement à la rupture diminue, comme expliqué au chapitre précédent.

Au cours de cette étude, on constate qu'au bout de 21 jours de vieillissement à 40°C, 100%HR, seul le copolymère à base de Pripol 1009 n'a pas encore subi d'effets de la dégradation hydrolytique sur ses propriétés mécaniques. Aussi, après 49 jours de vieillissement, les éprouvettes de Pripol 1009 n'ont pas toutes le même comportement : certaines présentent un seuil d'écoulement plastique accompagné d'un phénomène de striction avant de s'allonger alors que d'autres cassent rapidement. La dégradation hydrolytique commence à être importante et la striction des éprouvettes est difficile mais les éprouvettes ne sont pas « cassantes » comme cela est le cas avec les autres copolymères.

b. Copolymères possédant un motif téréphtalique

i. Matériaux utilisés

L'incorporation d'un motif téréphtalique a également été envisagée afin d'introduire des motifs moins sensibles à l'hydrolyse dans la chaîne de PBS. Pour cela, deux stratégies ont été adoptées, la première consistant à réaliser la synthèse d'un copolymère poly(butylène succinate – co – butylène téréphtalate) (PBST) par l'incorporation d'acide téréphtalique dès le début de la synthèse comme précédemment, et la seconde par l'introduction de poly(butylène téréphtalate) (PBT) dans le réacteur à la fin de l'étape d'estérification. Les copolymères ont été synthétisés à 5 et 10% molaires en motif téréphtalique par rapport à la quantité de diacide. L'objectif d'ajouter du PBT directement dans le réacteur est de créer des points de nucléation qui permettraient une cristallisation plus rapide et plus importante du PBS. Les synthèses réalisées à partir de l'acide téréphtalique ont eu lieu à 250°C et celles à partir du PBT à 230°C. Toutes les synthèses ont été réalisées en utilisant 400 ppm de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ comme catalyseur.

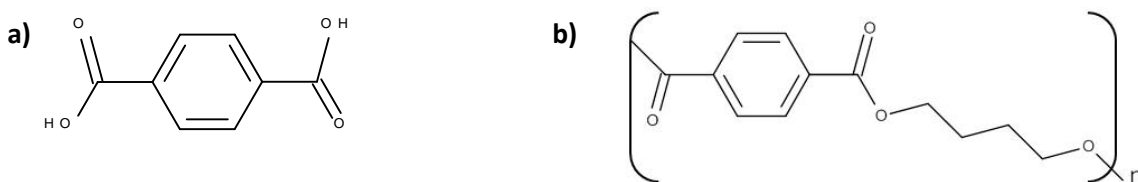


Figure 10 Motifs téréphtaliques utilisés a) Acide Téréphtalique b) Poly(butylène téréphtalate)

Tableau 6 Caractéristiques physiques principales des monomères à base d'acide téréphtalique

	Fournisseur / Référence	Forme physique à 25°C	Tg (°C)	Tf (°C)	M motif (g/mol)
Acide téréphtalique	BP Chemical	Poudre blanche	/	> 300°C	166
Poly(butylène téréphtalate)	RTP / 1000 Natural	Granulés blancs	60	225	256

ii. Synthèse

Les profils de synthèse sont totalement différents selon le composé utilisé. Afin d'avoir des durées de synthèse raisonnables, la température a dû être élevée à 250°C dans le cas des copolymères synthétisés avec l'acide téréphtalique et même à cette température, la synthèse à 10% molaires d'acide téréphtalique est très lente. La synthèse à partir du PBT permet donc de réduire considérablement le temps de synthèse, pour une viscosité réduite équivalente, par rapport à

l'utilisation de l'acide téréphtalique tout en gardant une température de synthèse classique à 230°C, limitant la dégradation du PBS.

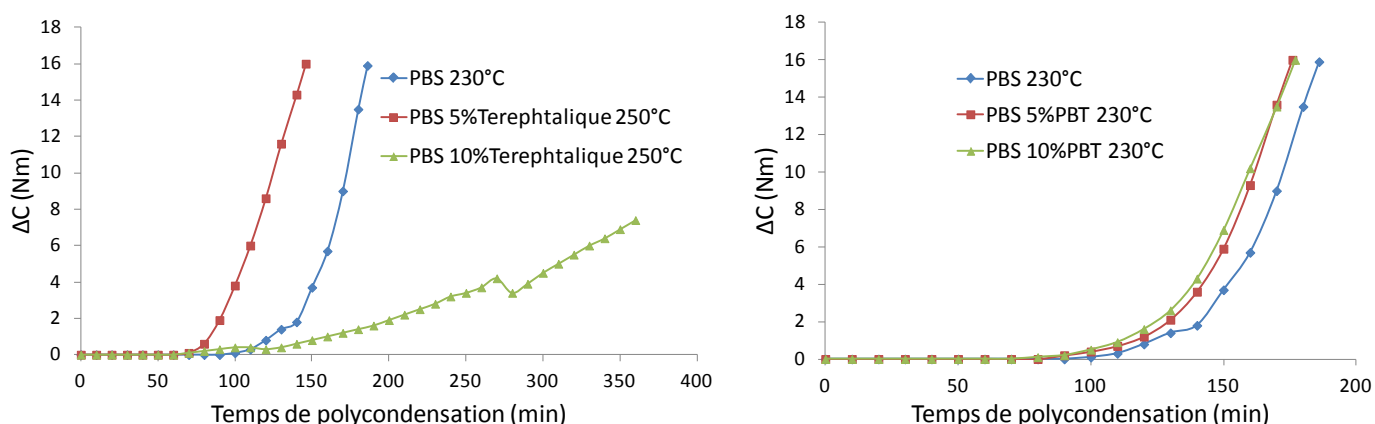


Figure 11 Evolution du couple d'agitation du réacteur en fonction du temps de polycondensation pour les copolymères de PBS avec a) acide téréphtalique et b) PBT

Les compositions réelles des copolymères PBST en acide téréphtalique sont récapitulées dans le Tableau 7. Les résultats montrent que les fractions introduites en comonomères mesurées correspondent bien aux fractions théoriques dans le cas de l'acide téréphtalique et sont légèrement plus élevées dans le cas du PBT.

Tableau 7 Détermination des fractions molaires réelles en comonomère acide téréphtalique et PBT lors de la synthèse des copolymères à base de PBT

Copolymère	Fraction en comonomère		η_{red} (mL/g)
	Fraction théorique (mol-%)	Fraction réelle ^a (mol-%)	
PBS	/	/	192
PBS - Acide téréphtalique	5	5,1	201
	10	9,8	168
PBS - PBT	5	6,3	184
	10	13,0	172

^a Calculée par RMN ¹H

Les spectres obtenus en RMN ¹H permettent de connaître la nature des copolymères synthétisés, statistiques, alternés ou à blocs. Trois unités de répétitions peuvent être identifiées dans les copolymères PBST comme le présente la Figure 12.

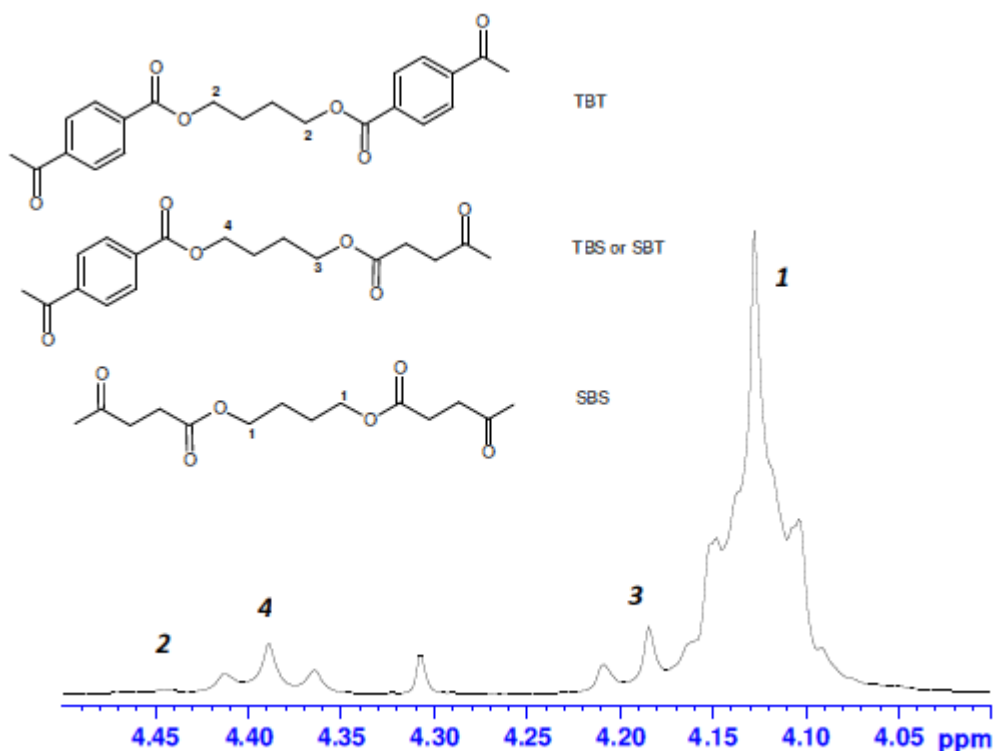


Figure 12 Spectre RMN ^1H CDCl_3 d'un copolymère de PBST

Grâce aux équations 1 à 6, il est possible de calculer la fraction molaire de chaque triade (N_{SBS} , N_{TBT} et $N_{\text{SBT/TBS}}$), la longueur moyenne des séquences en motif succinique ou téréphtalique (n_{BS} et n_{BT} respectivement) ainsi que le degré du caractère aléatoire (R) des copolymères. Les valeurs I_1 , I_2 , I_3 et I_4 représentent les intensités des pics 1, 2, 3 et 4 respectivement. Les résultats obtenus pour les différents copolymères sont présentés dans le Tableau 8.

$$N_{\text{SBS}} = \frac{I_1}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4} \quad (1)$$

$$N_{\text{TBT}} = \frac{I_2}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4} \quad (2)$$

$$N_{\text{TBS+SBT}} = \frac{I_4 + I_3}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4} \quad (3)$$

$$n_{\text{BS}} = \frac{N_{\text{SBS}} + \frac{N_{\text{TBS+SBT}}}{2}}{\frac{N_{\text{TBS+SBT}}}{2}} \quad (4)$$

$$n_{BT} = \frac{N_{TBT} + \frac{N_{TBS+SBT}}{2}}{\frac{N_{TBS+SBT}}{2}} \quad (5)$$

$$R = \frac{1}{n_{BS}} + \frac{1}{n_{BT}} \quad (6)$$

Tableau 8 Caractérisation de la composition des copolymères de PBS avec l'acide téréphtalique et le PBT par RMN ¹H

Copolymère	Fraction réelle en comonomère ^a (% mol)	Fraction molaire des triades (% mol)			Longueur moyenne des séquences		Caractère aléatoire
		N _{SBS}	N _{SBT+TBS}	N _{TBT}	n _{BS}	n _{BT}	R
PBS 5% Téréphtalique	5,1	91,4	8,4	0,2	22,7	1,0	1,00
PBS 10% Téréphtalique	9,8	84,9	14,3	0,8	12,9	1,1	0,97
PBS 5% PBT	6,3	89,7	9,9	0,4	19,2	1,1	0,98
PBS 10% PBT	13,0	81,0	17,4	1,6	10,3	1,2	0,94

^a Calculée par RMN ¹H

Les fractions molaires des triades contenant des motifs téréphtaliques augmentent avec la proportion initiale introduite. Le caractère aléatoire, proche de 1 dans tous les cas, a permis de mettre en évidence le caractère statistique de tous les copolymères.

iii. Caractérisations

Les propriétés thermiques des copolymères synthétisés ont été étudiées par DSC. Comme dans le cas des copolymères à chaines alkyles latérales, les températures de fusion et de cristallisation sont diminuées avec l'incorporation d'un motif téréphtalique dans la chaîne de PBS, tout comme le taux de cristallinité.

Cependant, si on s'intéresse au profil de cristallisation, des différences importantes apparaissent entre les copolymères synthétisés à partir de l'acide téréphtalique ou du PBT. Les profils de cristallisation présentés sur la Figure 13 mettent en évidence le caractère nucléant des copolymères synthétisés à partir du PBT. En effet, les pentes obtenues sur la partie linéaire de chaque courbe, symbolisées sur la Figure 13 par le paramètre *a* et permettant d'estimer la vitesse de cristallisation, sont plus importantes dans le cas des copolymères synthétisés à partir du PBT qu'à partir de l'acide téréphtalique. Le copolymère à 5% de PBT présente une température de cristallisation légèrement plus tardive qu'un PBS classique mais sa vitesse de cristallisation est plus rapide.

Tableau 9 Récapitulatif des résultats obtenus par DSC des copolymères de PBS avec l'acide téréphthalique et le PBT

	1 ^{ère} montée				2 ^{ème} montée				Descente		
	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)
PBS	-32	112	55	26	-33	111	62	30	70	56	27
PBS 5% Téréphthalique	-31	106	52	25	-31	106	54	26	46	51	24
PBS 10% Téréphthalique	-28	104	46	22	-30	103	46	22	29	46	22
PBS 5% PBT	-29	105	50	24	-32	105	53	25	69	52	25
PBS 10% PBT	-27	100	38	18	-29	100	44	21	53	44	21

Les pourcentages sont des pourcentages molaires de motif téréphthalique par rapport à la quantité totale de diacide

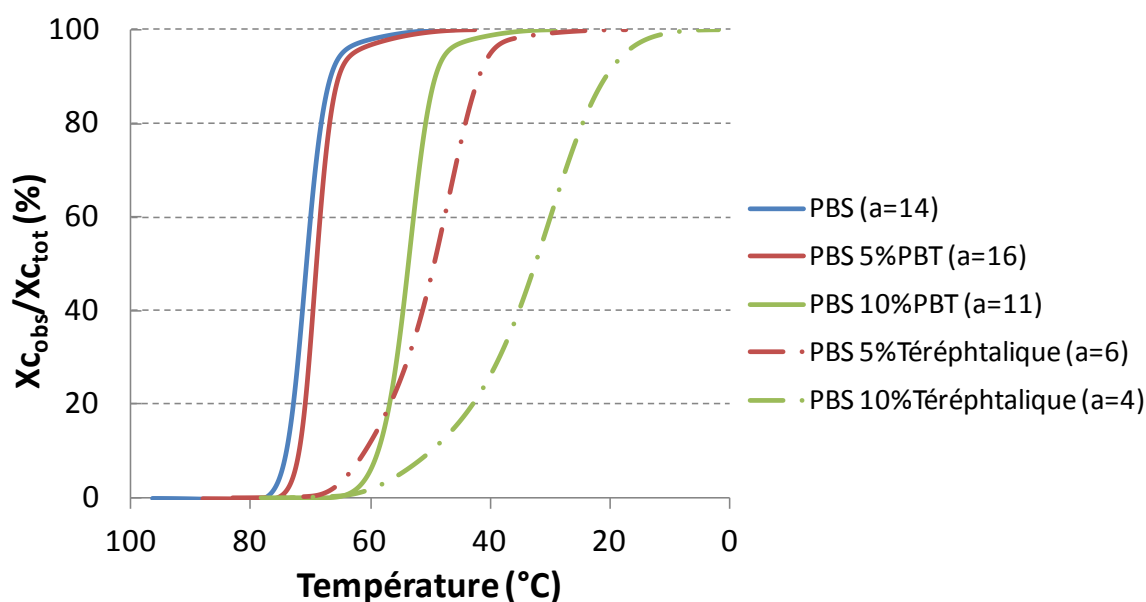


Figure 13 Profil de cristallisation des copolymères en fonction de la température (descente en température à 10°C/min)

Les températures de transition vitreuse mesurées par DSC ont été comparées à des températures calculées à l'aide de l'équation de Fox (Equation (7)) et du logiciel Synthia.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (7)$$

avec w_i et T_{gi} (en K) la fraction massique et la température de transition vitreuse de l'homopolymère

i. Les valeurs de T_g ont été déterminées par DSC : $T_{g_{PBS}} = -32^\circ\text{C}$, $T_{g_{PBT}} = 43^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus, récapitulés dans le Tableau 10, montrent une évolution des Tg tendant à augmenter avec l'incorporation de motifs téréphtaliques dans la chaîne de PBS, comme le montrent les modèles utilisés. L'équation de Fox permet d'obtenir des résultats plus proches de la réalité que ceux obtenus avec le logiciel Synthia qui surévalue significativement les valeurs.

Tableau 10 Comparaison des Tg expérimentales et calculées

	Composition réelle (% mol)	Tg exp ^a (°C)	Tg calc Fox ^b (°C)	Tg calc Synthia ^c (°C)
PBS	/	-32	-32	-31
PBS 5% Téréphtalique	5,1	-31	-28	-24
PBS 10% Téréphtalique	9,8	-28	-25	-18
PBS 5% PBT	6,3	-29	-27	-22
PBS 10% PBT	13	-27	-23	-13

^a Valeurs de Tg mesurées par DSC

^b Valeurs de Tg calculées avec l'équation de Fox

^c Valeurs de Tg calculées avec le logiciel de simulation Synthia

Des mesures d'angles de contact entre les copolymères et l'eau ont été réalisées (cf. Figure 14). La présence des motifs téréphtaliques dans la chaîne de PBS n'entraîne pas d'augmentation de l'hydrophobie de surface par rapport à un PBS classique. Ces observations concordent avec des résultats d'angle de contact obtenus pour le poly(éthylène téréphtalate) à 25°C, de 71° [21].



Figure 14 Mesure de l'angle de contact avec une goutte d'eau des copolymères du PBS avec l'acide téréphtalique et le PBT

Les courbes présentées en Figure 15 décrivent la reprise en eau des copolymères à 40°C et 100% HR. Les copolymères présentent une diminution du taux d'absorption en eau par rapport au PBS classique. Ce phénomène est lié à la présence du motif téréphtalique dans la chaîne. En effet, si on s'intéresse au PBT, le taux de reprise en eau à l'équilibre à 37°C est de 0,55% [10]. Aussi, ce graphe permet également de mettre en évidence l'influence des fins de chaînes acide sur le taux de reprise en eau. En effet, le PBST synthétisé à partir de l'acide téréphtalique possède un nombre de fins de chaînes acide très faible, comme cela sera montré dans la suite de ce chapitre, conduisant à un taux

de reprise en eau plus faible que celui du PBST synthétisé avec du PBT. Avec leur caractère hydrophile, les fins de chaînes acide jouent ainsi un rôle important sur la reprise en eau du PBS.

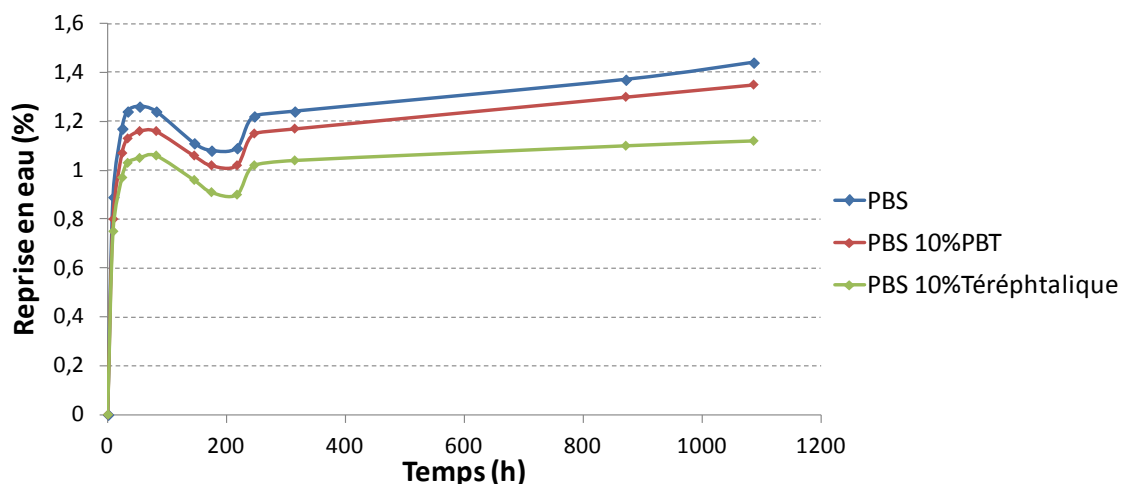


Figure 15 Test de reprise en eau des copolymères du PBS avec l'acide téréphthalique et le PBT

iv. Etude de la dégradation hydrolytique

Dans un premier temps, la dégradation hydrolytique des copolymères possédant un motif téréphthalique a été évaluée sur des granulés placés en vieillissement à 40°C et 100% d'humidité (Figure 16 et la Tableau 11).

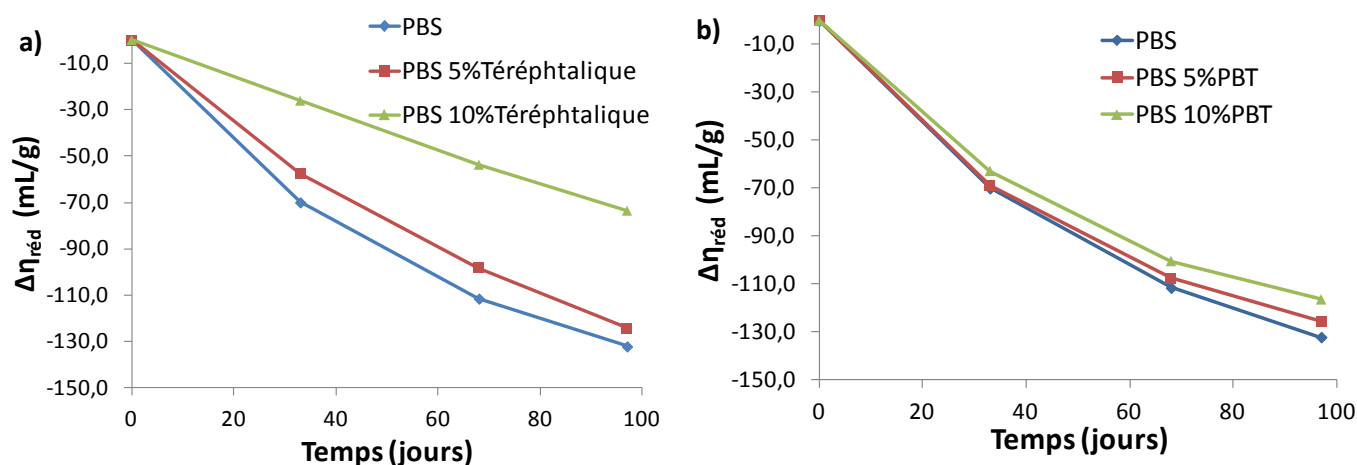


Figure 16 Evolution de la viscosité réduite et de la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement des copolymères du PBS avec l'acide téréphthalique et le PBT

Tableau 11 Récapitulatif des dosages de fins de chaînes acides et alcools

Echantillon	Vieillessement (j)	Fins de chaînes acides		Fins de chaînes alcools	
		[COOH] ($\mu\text{eq/g}$)	Δ [COOH] ($\mu\text{eq/g}$)	[OH] ($\mu\text{eq/g}$)	Δ [OH] ($\mu\text{eq/g}$)
PBS	0	101	0	13	0
	33	120	19	35	21
	68	155	54	68	55
	97	197	96	108	95
PBS 5% Téréphtalique	0	71	0	28	0
	33	85	14	38	10
	68	107	36	60	32
	97	134	63	81	53
PBS 10% Téréphtalique	0	45	0	32	0
	33	53	8	42	10
	68	70	25	52	20
	97	79	34	64	32
PBS 5% PBT	0	98	0	11	0
	33	123	25	34	23
	68	162	64	67	56
	97	206	108	97	85
PBS 10% PBT	0	101	0	11	0
	33	129	28	32	21
	68	170	69	65	54
	97	216	115	100	89

Les résultats obtenus dans le cas des copolymères à base de PBT et d'acide téréphtalique sont très différents, même si ce sont des polymères statistiques dans tous les cas. Dans le cas des copolymères à partir du PBT, la présence du cycle aromatique dans la chaîne de PBS apporte seulement une légère amélioration de la stabilité à l'hydrolyse, non significative, dû à la perte de cristallinité du polymère. Au contraire, les copolymères synthétisés à partir de l'acide téréphtalique améliorent nettement la stabilité du PBS face à l'hydrolyse. Cette amélioration ne s'explique pas par la simple présence du motif téréphtalique dans la chaîne de PBS puisque dans le cas des copolymères à base de PBT il n'y a pas le même effet. Cependant, on peut constater que la présence d'acide téréphtalique dans la chaîne conduit à un polymère possédant peu de fins de chaînes acide. Lors de la synthèse d'un PBS classique, le nombre de fins de chaînes acide augmentent avec le temps de réaction, principalement dû à la cyclisation du 1,4-butanediol présent en fin de chaînes et le dégagement de tétrahydrofurane (THF). On peut alors faire l'hypothèse que la présence d'acide téréphtalique, beaucoup plus rigide, empêche le 1,4-butanediol de se cycliser pour former du THF, conduisant à un nombre de fins de chaînes acide moins important que pour une synthèse classique du PBS.

L'influence de l'introduction d'un motif téréphtalique dans la chaîne de PBS a également été étudiée sur les propriétés mécaniques en traction. Des éprouvettes de traction ont été injectées sur les copolymères à 10%mol puis stockées à 40°C et 100% d'humidité. Les mesures de traction ont été réalisées sur éprouvettes séchées à 25°C sous vide dynamique pendant 4 jours pour extraire l'eau absorbée et dans des conditions standards de température et d'humidité (20°C, 50%HR). La vitesse de traction a été adaptée à 20mm/min. Les résultats de module d'Young et d'allongement à la rupture sont présentés sur la Figure 17.

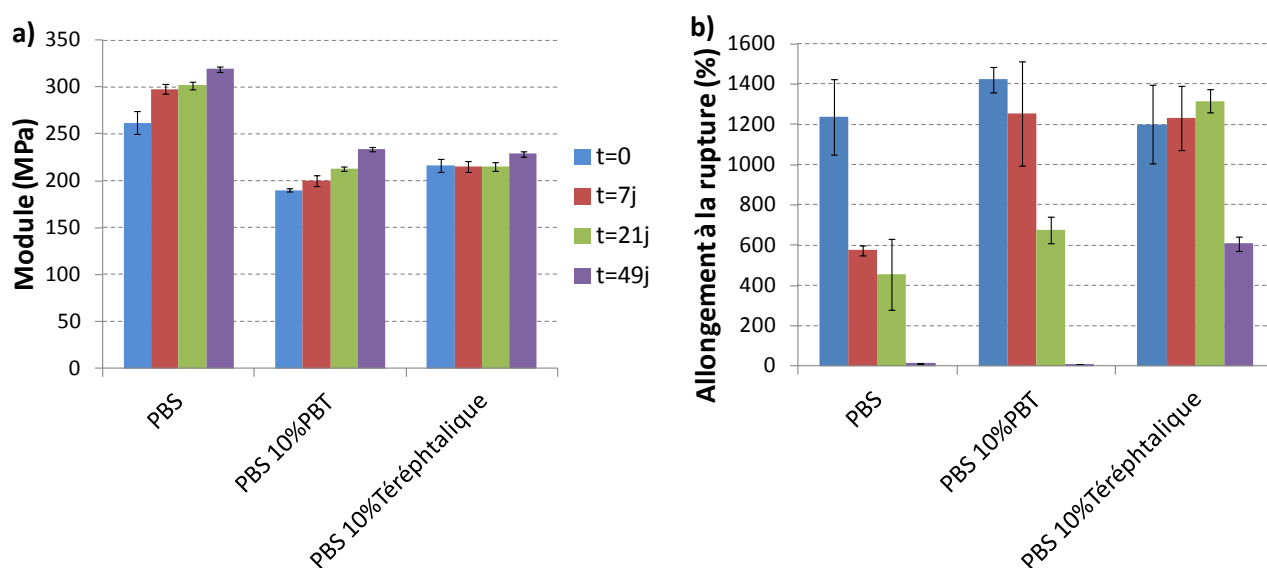


Figure 17 Evolution des propriétés mécaniques des copolymères de PBS avec l'acide téréphtalique et le PBT en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100%HR – a) Module d'Young, b) Allongement à la rupture

Les résultats obtenus sur le suivi des propriétés mécaniques en traction confirment bien les observations précédentes. La présence du motif téréphtalique apporté par le PBT dans le copolymère ne permet pas d'améliorer significativement les propriétés mécaniques, qui restent acceptables pendant 21 jours, comme le PBS classique, mais qui sont totalement détériorées au bout de 49 jours de vieillissement. Au contraire, le copolymère synthétisé à partir de l'acide téréphtalique permet de conserver des propriétés mécaniques intéressantes jusqu'à 49 jours de vieillissement au moins qui montrent bien l'amélioration de la stabilité du PBS face à l'hydrolyse.

c. Copolymère avec le poly(diméthyl siloxane) α,ω -dihydroxylé

i. Matériaux utilisés

Le poly(diméthyl siloxane) terminé di-OH (PDMS) est un polymère connu pour ses propriétés hydrophobes dues à la présence de nombreux atomes de silicium dans la chaîne, comme le montre la Figure 18, qui représente le PDMS dihydroxylé que nous avons utilisé. L'objectif de la synthèse d'un copolymère du PBS modifié par le PDMS est d'augmenter l'hydrophobie du matériau afin de limiter sa dégradation hydrolytique.

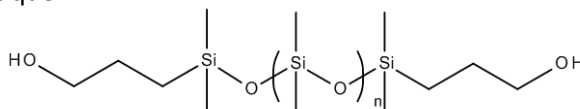


Figure 18 Poly(diméthyl siloxane) α,ω -dihydroxylé (PDMS)

	Fournisseur	Référence	Forme physique à 25°C	M_n^a (g/mol)	DP_n^a
PDMS-diOH	Bluestar Silicones	RHODORSIL 1647 V60	Liquide	970	10,7

^a Déterminés par SEC

La masse molaire du PDMS-diOH est de 970 g/mol, soit n environ égal à 10. La synthèse est réalisée à 5% molaires de PDMS (représentant 22,4% massiques) par rapport au diol uniquement car la proportion massique serait trop importante à 10%. Les conditions opératoires restent comparables à celles utilisées précédemment, 230°C et 400 ppm de $Ti(Obu)_4$.

ii. Synthèse

Le PDMS-diOH a été ajouté dès le début de la synthèse, avec les autres monomères. Le profil de cinétique de polycondensation, présenté sur la Figure 19, montre que le couple d'agitation monte plus rapidement en présence de PDMS que pour un PBS classique. Cette observation ne peut cependant pas être reliée directement à la vitesse de polymérisation car la viscosité réduite des polymères finaux n'est pas comparable. En effet, le copolymère à base de PDMS atteint une viscosité réduite de 142 mL/g alors que celle du PBS est de 192 mL/g pour une même variation de couple finale. Nous avons pu constater que du PDMS avait été partiellement distillé lors de l'étape d'estérification, environ 12% massiques ont été perdus, ce qui a modifié les ratios des fonctions acide/alcool présentes dans le milieu et peut influencer les cinétiques de polycondensation.

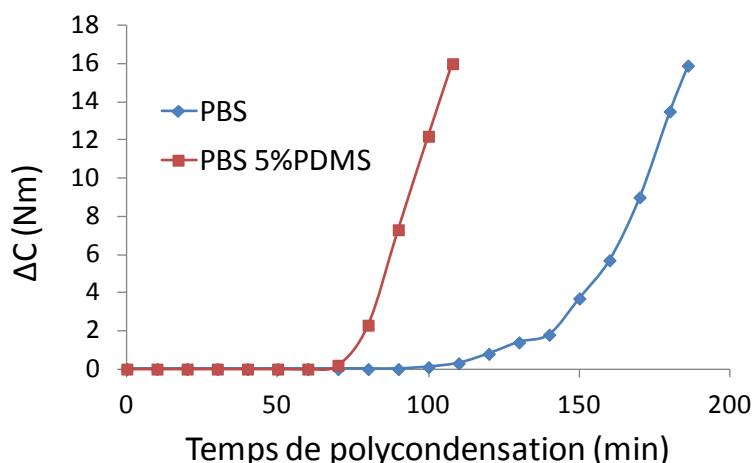


Figure 19 Evolution du couple en fonction du temps de polycondensation

Tableau 12 Récapitulatif des résultats obtenus par viscosité en solution et DSC du copolymère de PBS avec le PDMS

	η_{red} (mL/g)	1 ^{ère} montée				2 ^{ème} montée				Descente		
		Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)
PBS	192	-32	112	55	26	-33	111	62	30	70	56	27
PBS 5% PDMS	142	-37	108	48	23 ^{a)}	-37	108	49	23 ^{a)}	57	46	22 ^{a)}

^{a)} Le taux de cristallinité est difficile à calculer car il faudrait tenir compte du fait qu'une partie du PDMS est en mélange comme le montre la morphologie.

Les caractéristiques thermiques déterminées par DSC montrent une diminution de la température de transition vitreuse, lié à l'incorporation d'un motif souple dans la chaîne. Les températures de fusion, de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité sont diminués comme dans le cas des autres copolymères.

iii. Caractérisations

Une mesure d'angle de contact avec l'eau a été réalisée (cf. Figure 20). Les valeurs obtenues montrent une hydrophobie nettement augmentée par rapport au PBS classique puisque l'angle de contact passe de 70 à 91°. Un test de reprise en eau à 40°C, 100%HR a également été réalisé, traduisant une diminution du taux de reprise en eau avec l'ajout de PDMS.

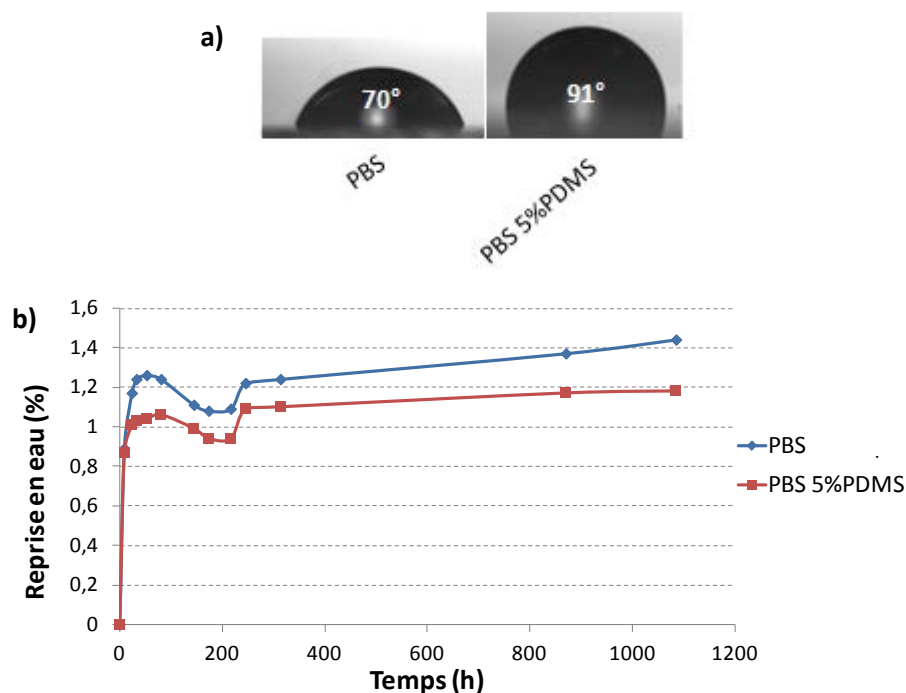


Figure 20 a) Mesure de l'angle de contact du PBS modifié avec le PDMS-diOH avec une goutte d'eau
b) Test de reprise en eau à 40°C/100%HR

L'analyse de la morphologie du copolymère PBS/PDMS par microscopie électronique à balayage a été réalisée après extraction du PDMS au THF. Cette étude a permis de mettre en évidence la présence de nodules de PDMS très fins au sein du PBS, d'une taille comprise entre 200 et 300 nm. On peut faire l'hypothèse qu'une partie du PDMS a réagi avec les fonctions acide de l'acide succinique et une partie, qui n'a pas réagi, est restée sous forme libre dans le polymère, ce qui explique qu'il soit extractible au THF. La partie du PDMS ayant réagi avec le PBS joue alors le rôle de compatibilisant et permet d'avoir une morphologie très fine.

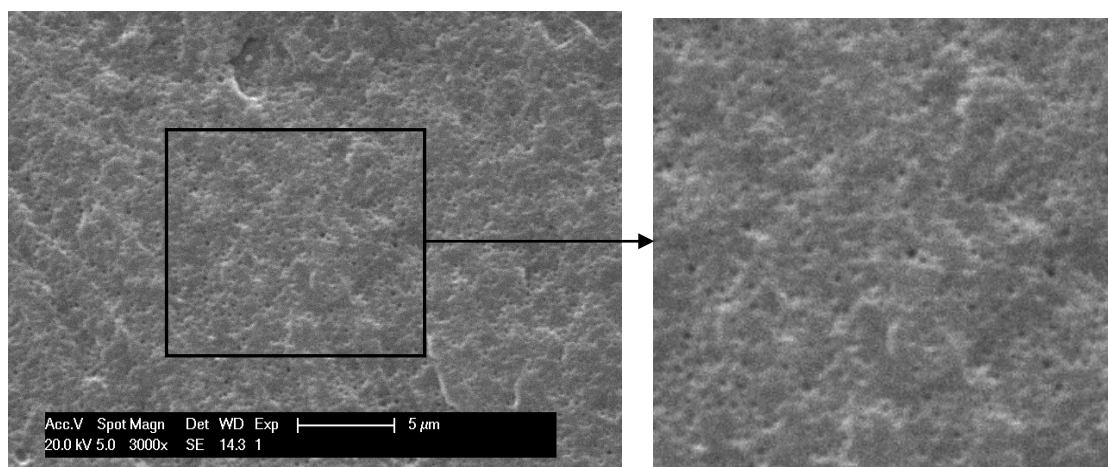


Figure 21 Observation MEB du copolymère PBS/PDMS après extraction du PDMS au THF

iv. Etude de la dégradation hydrolytique

La dégradation hydrolytique du copolymère a été étudiée à 40°C, 100%HR par l'intermédiaire des mesures de viscosité réduite (cf. Figure 22) et des propriétés mécaniques en traction (cf. Figure 23). Les résultats obtenus montrent une dégradation du copolymère très importante dès le début du vieillissement hydrolytique, significativement plus rapide que pour un PBS classique. En effet, la viscosité réduite chute très rapidement le premier mois de vieillissement et l'allongement à la rupture est médiocre dès la première semaine, les éprouvettes étant très cassantes même manuellement.

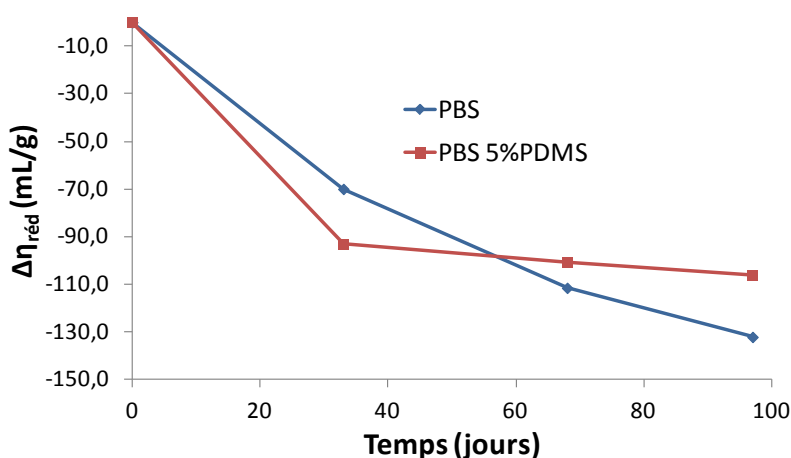


Figure 22 Variation de la viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100% HR pour le PBS modifié avec le PDMS-diOH

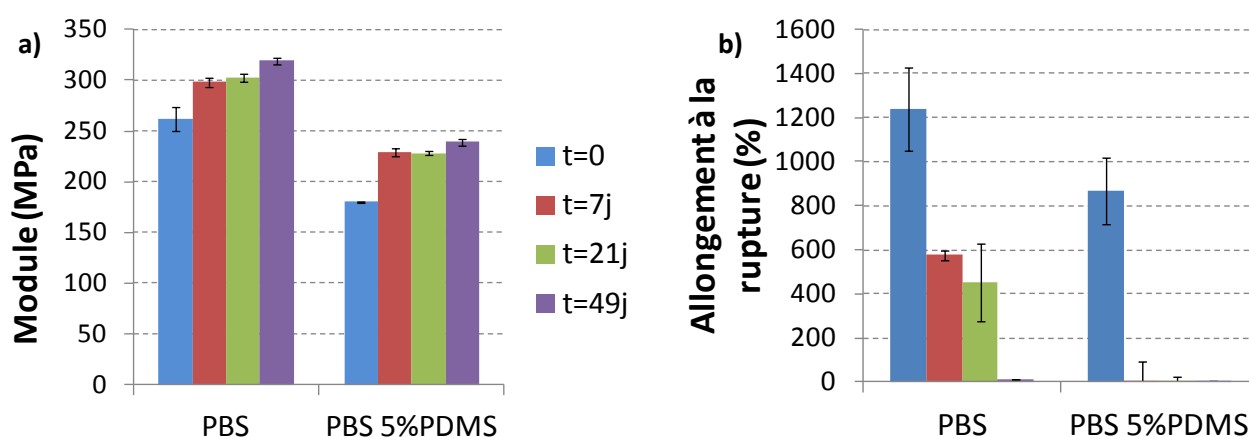


Figure 23 Evolution du a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100% HR pour le PBS modifié avec le PDMS-diOH

Afin d'expliquer ces observations inattendues et non concordantes avec le fait que le polymère a un caractère très hydrophobe, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées.

L'hypothèse de la présence de résidus catalytiques utilisés lors de la synthèse du PDMS, et notamment d'une base dans l'étape de neutralisation, aurait pu expliquer la dégradation précoce du matériau. En effet, une espèce ayant pu catalyser la réaction de polycondensation pourrait également accélérer la dégradation hydrolytique mais l'analyse élémentaire n'a permis de mettre en évidence la présence de telles espèces.

Une explication physico-chimique a également pu être évaluée. Même s'il a un caractère hydrophobe et résistant à l'eau liquide, le PDMS est perméable à la vapeur d'eau. Or, le test de vieillissement est réalisé en atmosphère humide à 40°C, donc en présence d'eau sous forme vapeur et non dans l'eau. Dans ce cas, il est possible d'imaginer que le PDMS, formant des nodules au sein du PBS, favorise la diffusion de l'eau à travers le matériau et augmente ainsi significativement la cinétique de dégradation. Pour valider ou non cette hypothèse, des tests de vieillissement supplémentaires ont été réalisés : des éprouvettes de copolymères PBS/PDMS ont été mises en vieillissement directement dans l'eau à 40°C et comparées à un vieillissement en atmosphère humide.

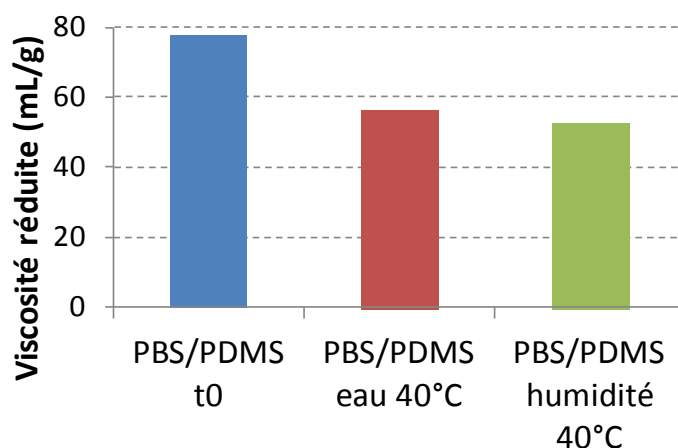


Figure 24 Comparaison de l'évolution de la viscosité réduite PBS modifié avec le PDMS-diOH après 15 jours de vieillissement à 40°C dans l'eau ou en atmosphère humide à 100% HR

La Figure 24 montre les valeurs de viscosité réduite obtenues après 15 jours de vieillissement à 40°C dans l'eau ou en atmosphère humide. Il faut signaler que la viscosité réduite initiale est assez faible car les tests ont été réalisés sur un copolymère PBS/PDMS ayant subi une dégradation lors du stockage du matériau. Les résultats montrent que les copolymères PBS/PDMS ont subi une dégradation similaire quelle que soit la condition de stockage. L'hypothèse émise pour expliquer le vieillissement précoce du copolymère n'est donc pas validée par les tests effectués.

Enfin, une explication chimique pourrait être envisagée. Le PDMS présente des liaisons Si-O-Si le long de la chaîne et la synthèse à 230°C avec 400 ppm de titane a pu engendrer des coupures de chaînes

et conduire à de nouvelles liaisons Si-OH. Ces fonctions OH sont alors capables de réagir avec les fonctions acides du PBS, conduisant à la formation de liaisons Si-O-C(O)-CH₂ instables et très sensibles à l'hydrolyse. Des analyses RMN ¹H et ²⁹Si pourraient permettre de mettre en évidence ce phénomène.

Des analyses complémentaires devraient être réalisées afin de comprendre au mieux le comportement du copolymère lors de la synthèse et de la dégradation hydrolytique, et d'expliquer pourquoi ce matériau hydrophobe se dégrade si vite en présence d'eau. Il faudrait notamment refaire une synthèse en essayant d'obtenir un copolymère possédant une masse molaire similaire au PBS pour pouvoir mieux comparer les évolutions, principalement au niveau des propriétés mécaniques.

2. Modification par des polyoléfines

a. Matériaux utilisés

La synthèse de copolymères statistiques à caractère hydrophobe présentée précédemment conduit à une diminution importante de la cristallinité du copolymère final. Or, la cristallinité est un paramètre important dans la dégradation hydrolytique du PBS. L'objectif de cette partie est alors de réaliser des copolymères à blocs à base de polyoléfines fonctionnelles, permettant d'apporter un caractère hydrophobe au PBS tout en gardant un taux de cristallinité inchangé. Les polymères sélectionnés dans le cadre de cette étude présentent une fonction chimique capable de réagir avec les fonctions acide ou alcool du PBS. En effet, le polymère dénommé PP-g-MA correspond à un polypropylène greffé avec une fonction anhydride maléique en fin de chaîne capable de réagir avec les fonctions alcool du PBS, de masse molaire $M_n = 2580$ g/mol fourni par Baker Hughes. Le Lotader AX 8840 correspond à un copolymère à base de polyéthylène et de 8% en masse de méthacrylate de glycidyle, dont la fonction époxy est capable de réagir avec les fonctions acide du PBS.

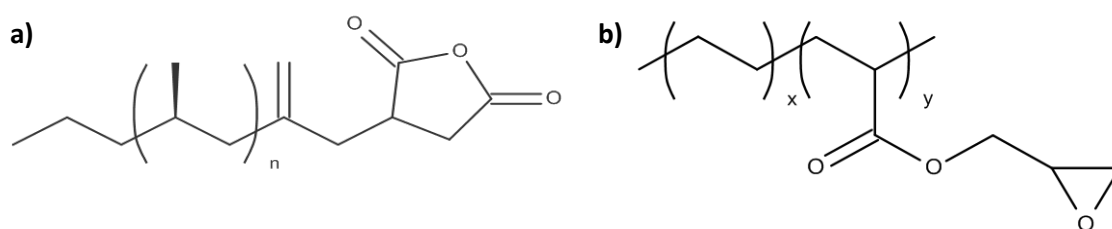


Figure 25 Polyoléfines utilisées dans la synthèse de copolymères à blocs

a) PP-g-MA b) Lotader AX 8840

b. Mise en œuvre

La mise en œuvre des copolymères à base de PBS et de polyoléfines a tout d'abord été réalisée sur une microextrudeuse bi-vis. Les quantités de PP et de Lotader ont été calculées de façon à avoir autant de fonctions réactives de chaque polymère que de fonctions alcool, dans le cas du PP, ou acide, dans le cas du Lotader. Les fonctions alcool et acide ont été préalablement dosées par RMN ^1H et titrage par la soude respectivement. Les quantités de PP-g-MA et de Lotader AX 8840 ajoutées correspondent à des pourcentages massiques de 3,6% et 17,8% respectivement. Le PP-g-MA a été séché préalablement une nuit à 130°C sous vide afin de recycliser la fonction anhydride (un suivi par infrarouge a permis de valider la recyclisation de l'anhydride). Les mises en œuvres ont été réalisées à des températures favorisant les réactions anhydride-alcool et époxy-acide mais permettant de ne pas trop dégrader le PBS, à 190 et 180°C respectivement.

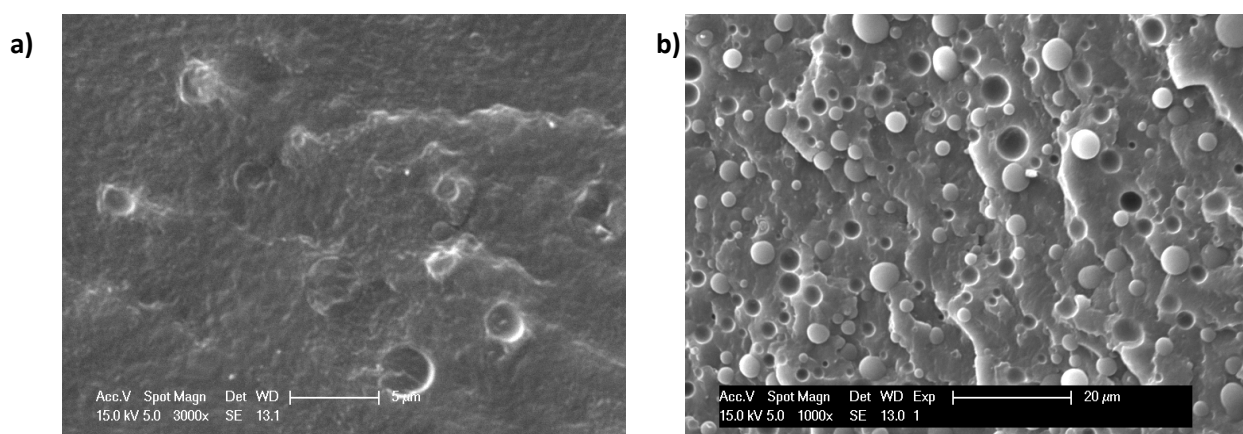


Figure 26 Observations MEB des mélanges mis en œuvre sur micro-extrudeuse a) PBS modifié avec le PP-g-MA b) PBS modifié avec le Lotader AX 8840

D'après ces observations microscopiques, les réactions souhaitées entre les polyoléfines et les fins de chaînes du PBS n'ont pas eu lieu, conduisant à des mélanges hétérogènes. La température de mise en œuvre est trop faible et les polymères sont trop incompatibles pour pouvoir bien se mélanger et réagir ensemble. Néanmoins, le problème de température ne peut pas être résolu en mettant en œuvre la réaction sur micro-extrudeuse car le PBS se dégrade nettement à partir de 200°C.

Afin de pallier ce problème, il a été décidé d'introduire les polyoléfines directement dans le réacteur lors de la synthèse du PBS. En effet, la température qui est alors de 230°C devrait favoriser les réactions avec les fins de chaînes. Le PP-g-MA étant monofonctionnel, il est introduit en fin de synthèse, après avoir été séché une nuit à 130°C sous vide. Le Lotader, qui possède plusieurs fonctions époxy par chaîne, est introduit au cours de la synthèse, à un taux correspondant à la moitié

des fonctions acide présentes dans le milieu au moment de l'introduction, de façon à éviter une prise en masse dans le réacteur si les fonctions époxy réagissent rapidement.

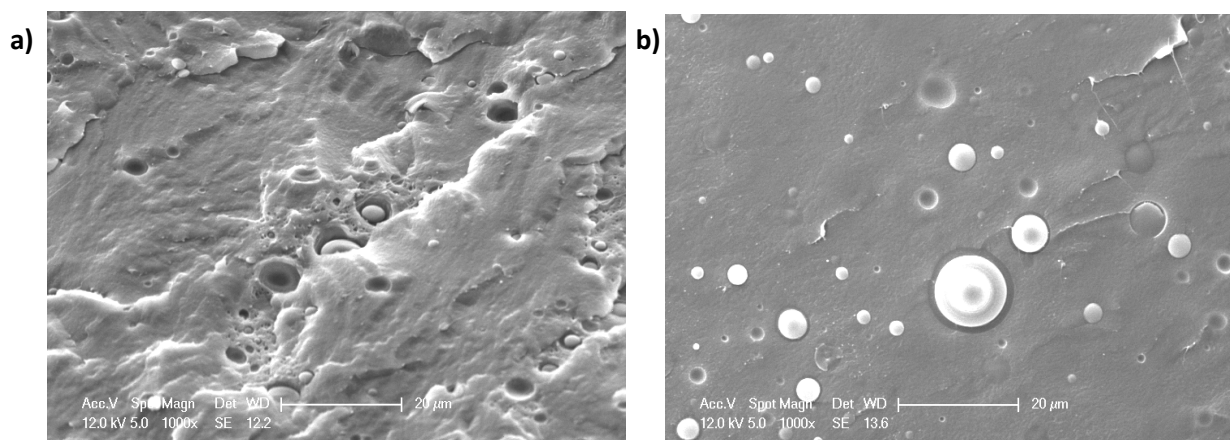


Figure 27 Observations MEB des mélanges mis en œuvre en réacteur de synthèse a) PBS modifié avec le PP-g-MA b) PBS modifié avec le Lotader AX 8840

Les observations microscopiques présentées sur la Figure 27 permettent de montrer que la mise en œuvre des polymères réalisée sur réacteur de synthèse ne permet pas non plus de faire réagir les fonctions réactives des polyoléfines avec les fins de chaînes du PBS. En effet, les nodules de polyoléfines peuvent atteindre des tailles de 20µm et dans le cas du PP-g-MA on constate des amas de nodules au sein du PBS, confirmant la mauvaise compatibilité des deux polymères ainsi qu'une hétérogénéité du mélange.

c. Dégradation hydrolytique

Le suivi du vieillissement à 40°C, 100% d'humidité a tout de même été réalisé sur ces polymères, conduisant à l'évolution de la viscosité réduite présenté sur la Figure 28.

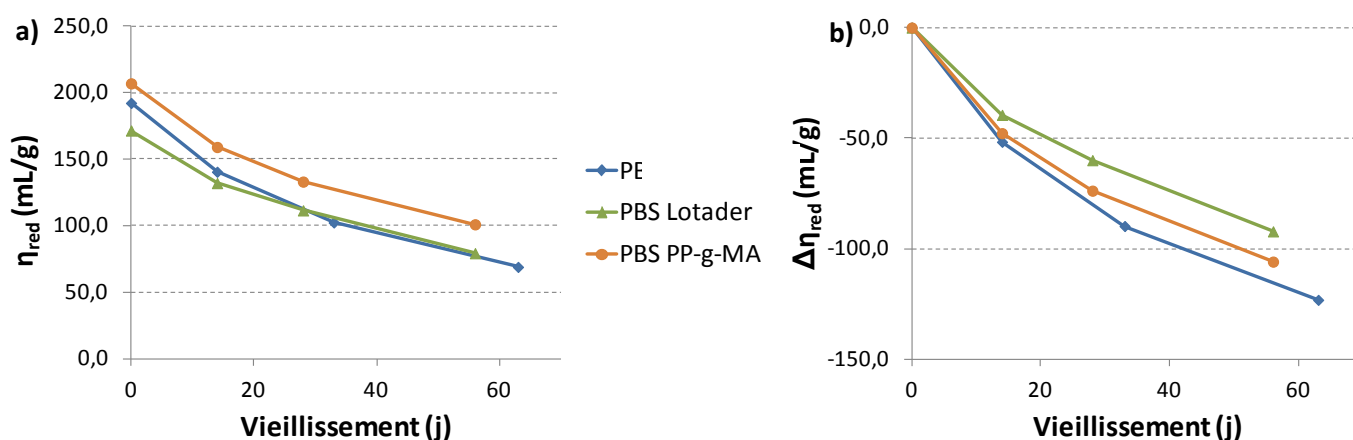


Figure 28 Evolution de la viscosité réduite en fonction du vieillissement à 40°C, 100% HR

L'incorporation des polyoléfines dans le PBS permet de diminuer légèrement la vitesse de dégradation hydrolytique. Cependant, la mauvaise compatibilité des mélanges synthétisés ne permet pas d'envisager une utilisation concrète de ces polymères.

3. Conclusion

La synthèse de copolymères visant à limiter l'hydrolyse du PBS a permis de trouver des solutions efficaces. Dans le cas des copolymères à chaîne alkyle latérale, le Pripol 1009 incorporé à 10% molaires dans la chaîne permet de limiter significativement la dégradation. Pour le néopentylglycol et le 1,2-octanediol, l'hydrophobie apportée ne compense pas la perte de cristallinité engendrée par l'incorporation de ces motifs. Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'importance du taux de cristallinité sur la dégradation hydrolytique. La synthèse de copolymères possédant un motif téréphtalique a montré que la présence du cycle aromatique ne limitait pas directement la dégradation hydrolytique, mais la synthèse à partir de l'acide téréphtalique conduit à un matériau possédant très peu de fins de chaînes acide. L'hydrolyse est alors significativement ralentie, ce qui a permis de mettre en évidence l'importance des fins de chaînes acide dans un matériau. L'incorporation de PDMS dans le PBS a conduit au matériau qui présentait l'hydrophobie la plus importante par mesure de l'angle de contact avec une goutte d'eau mais sa dégradation hydrolytique a été significativement accélérée. Enfin, la synthèse de copolymères à blocs à base de polyoléfines visant à augmenter l'hydrophobie du PBS tout en conservant sa cristallinité n'a pas été fructueuse. En effet, les conditions de mises en œuvre n'ont pas permis les réactions avec les fins de chaînes du PBS qui auraient amélioré la compatibilité des mélanges.

III. Blocage des fins de chaines acide

Comme le montrait l'étude bibliographique du chapitre 1, la présence de fins de chaines acide dans le polymère peut avoir une action autocatalytique sur la dégradation hydrolytique des fonctions ester [22-24], et l'objectif de ce chapitre est de tenter de neutraliser ces fins de chaines acide. De nombreux auteurs utilisent des allongeurs de chaines pour réagir avec les fins de chaines d'un polyester dans l'optique d'augmenter sa masse molaire, et réalisent indirectement un blocage des fins de chaines. Une grande variété d'allongeurs de chaine a été étudiée, et parmi ceux qui réagissent avec les fins de chaines acide les plus couramment utilisés sont les oxazolines [25-29] et les époxys [30-34], dont les réactions mises en jeu sont décrites sur la Figure 29. Orr *et al.* [35] ont décrit les vitesses de réaction de couplage entre un acide carboxylique et une oxazoline ou un époxy en s'intéressant au taux de conversion à 2 minutes lors d'un mélange de polystyrènes fonctionnels à 180°C. Le taux de conversion du couple acide carboxylique-oxazoline est de 2,1% alors que le couple acide carboxylique-époxy atteint 9%.

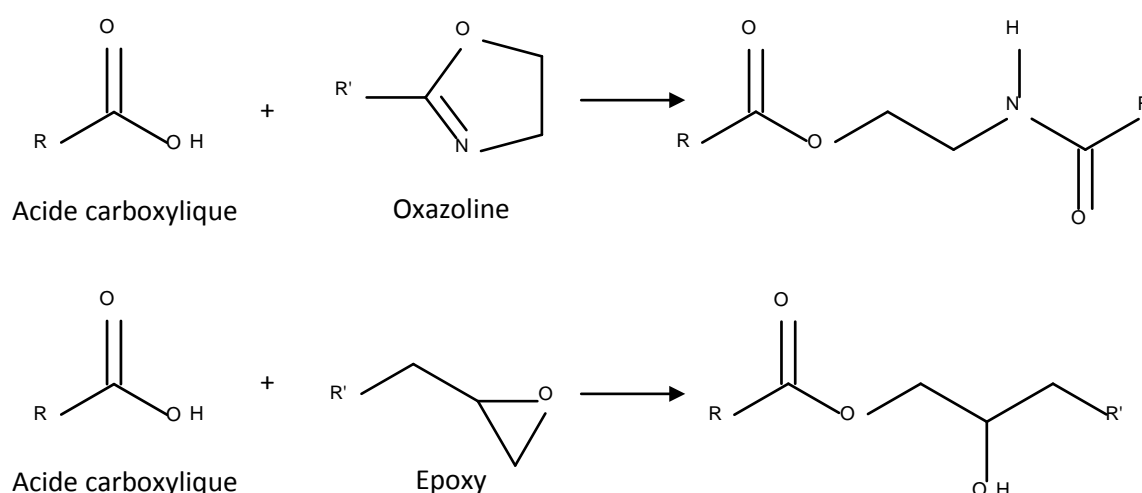


Figure 29 Réaction chimique entre un acide carboxylique et une oxazoline ou un époxy

Les oxazolines réagissent avec les fonctions acide carboxylique et sont inertes vis-à-vis des fonctions hydroxyle [36] alors que les fonctions époxy réagissent à la fois avec les groupes hydroxyle et acide carboxylique, même si cette dernière réaction est la plus rapide. Les paramètres expérimentaux utilisés pour ces réactions chimiques sont importants, et notamment la température de mélange et le ratio oxazoline ou époxy / acide carboxylique. Dans le cas du PLA, la réaction optimale avec la bisoxazoline a été atteinte pour une température de 200°C et un ratio molaire 1,2 : 1,0 de fonctions

Oxazoline : COOH [37]. A une température plus faible, les réactions de couplage sont insuffisantes et à de plus hautes températures, des réactions de dégradation ont lieu. Une température de 200°C engendre déjà une dégradation importante dans le cas du PBS et ne peut pas être utilisée.

L'utilisation de diépoxy a principalement été mise en œuvre avec du PET et du PBT et fait donc intervenir des températures de réaction importantes de l'ordre de 280°C et 250°C. Ces températures sont trop importantes dans le cas du PBS et les essais seront réalisés dans un premier temps à 180°C. Cependant, Al-Itry *et al.* [30] ont mis en évidence l'utilisation d'un composé multifonctionnel appelé Joncryl ADR 4368 (BASF), possédant environ 9 fonctions époxy par mole, ayant une réactivité importante, même à 180°C.

Les études réalisées dans ce chapitre mettent en œuvre des composés possédant des fonctions époxy, pour leur réactivité plus importante que les oxazolines.

1. Utilisation d'un monoépoxy

Plusieurs stratégies sont envisageables dans cette optique de blocage de fins de chaînes acide. Tout d'abord, l'utilisation d'un monoépoxy devrait agir en tant qu'agent bloquant sans changer la longueur des chaînes du PBS. Afin que cette modification soit optimale en termes de cinétique de réaction mais aussi n'engendre pas une étape supplémentaire de process, l'introduction du monoépoxy a été réalisée en fin de synthèse, directement dans le réacteur. Le monoépoxy choisi, le 1,2-époxy-cyclododécane présenté sur la Figure 30, possède une température d'ébullition de 274-276°C.

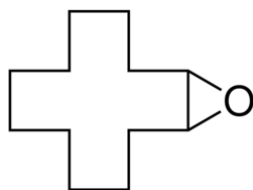


Figure 30 1,2-Epoxy-cyclododécane

Deux synthèses différentes ont été réalisées. La première, qui sera appelée PBS Monoépoxy 1, correspond à l'introduction du monoépoxy en fin de synthèse puis réaction pendant 15 minutes avec le PBS sans remettre le réacteur sous vide. La seconde, appelée PBS Monoépoxy 2, correspond également à l'introduction du monoépoxy en fin de synthèse puis à la remise sous vide du réacteur après 2 minutes permettant la réaction avec le monoépoxy mais aussi de laisser la polycondensation continuer afin d'atteindre le couple d'agitation de fin de synthèse souhaité.

Les polymères ont été caractérisés par leur masse molaire et le dosage des fins de chaînes acide. Le premier cas de réaction avec le monoépoxy conduit à un polymère de masse molaire plus faible qu'un PBS Classique, à cause de la dégradation survenue lorsque le réacteur n'était pas sous vide, alors que dans le deuxième cas, la viscosité réduite obtenue est identique (Tableau 13). Cependant, le blocage des fonctions acide par le monoépoxy a été plus efficace dans le premier cas puisque l'acidité a été réduite significativement, alors que dans le deuxième cas, l'acidité est plus proche du PBS Classique, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que du monoépoxy a été entraîné dans le système de vide.

Tableau 13 Caractérisation des PBS bloqués avec le monoépoxy

	Viscosité réduite (mL/g)	Acidité ($\mu\text{eq/g}$)
PBS	192	101
PBS Monoépoxy 1 Introduit à la fin et non remis sous vide	146	69
PBS Monoépoxy 2 Introduit à la fin et remis sous vide	195	84

La dégradation hydrolytique a été suivie à 40°C, 100% HR par l'évolution de la viscosité réduite. La Figure 31 montre que, dans le cas du PBS Monoépoxy 1, la cinétique de dégradation est significativement diminuée puisque la variation de la pente est plus lente. Ce n'est pas le cas avec le PBS Monoépoxy 2. Le blocage des fins de chaînes acide dans le second cas est insuffisant.

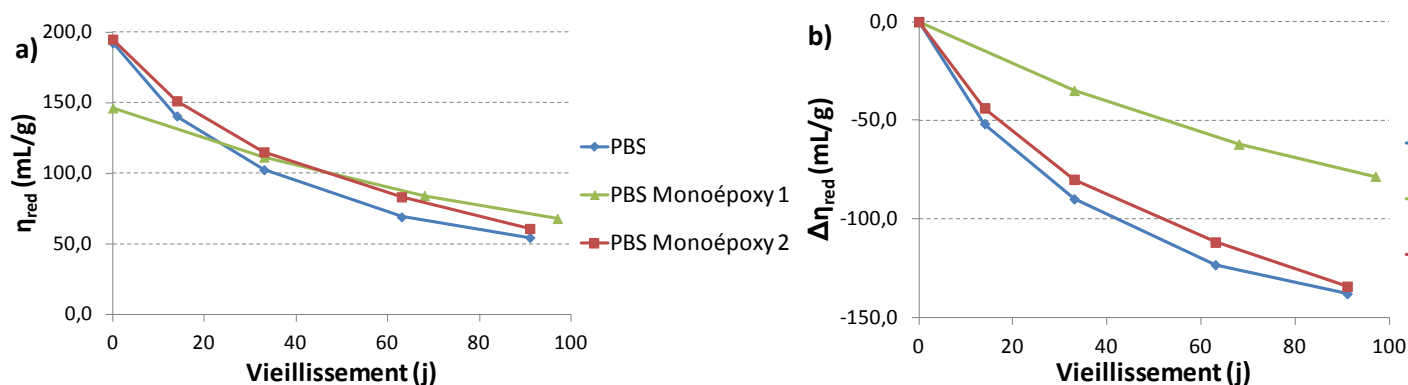


Figure 31 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement des PBS bloqués avec le monoépoxy à 40°C, 100% HR

Concernant les propriétés mécaniques, comme dans l'étude des copolymères statistiques, la dégradation hydrolytique n'entraîne pas de modification significative du module mais diminue

considérablement l'allongement à la rupture. L'allongement à la rupture du PBS bloqué avec le monoépoxy est déjà assez faible au départ par rapport à la référence (Figure 32) car les chaînes de PBS ont été dégradées dans le réacteur lors de l'ajout du monoépoxy, conduisant à une masse molaire plus faible. Ainsi, la viscosité réduite initiale est proche de la valeur à partir de laquelle l'allongement à la rupture devient très faible ($\eta_{\text{red critique}} \approx 130\text{-}140 \text{ mL/g}$) (cf. Figure 19 du chapitre 2). Il est alors difficile de conclure quant à l'efficacité du blocage avec un monoépoxy puisque celui-ci diminue les propriétés initiales lorsqu'il est efficace.

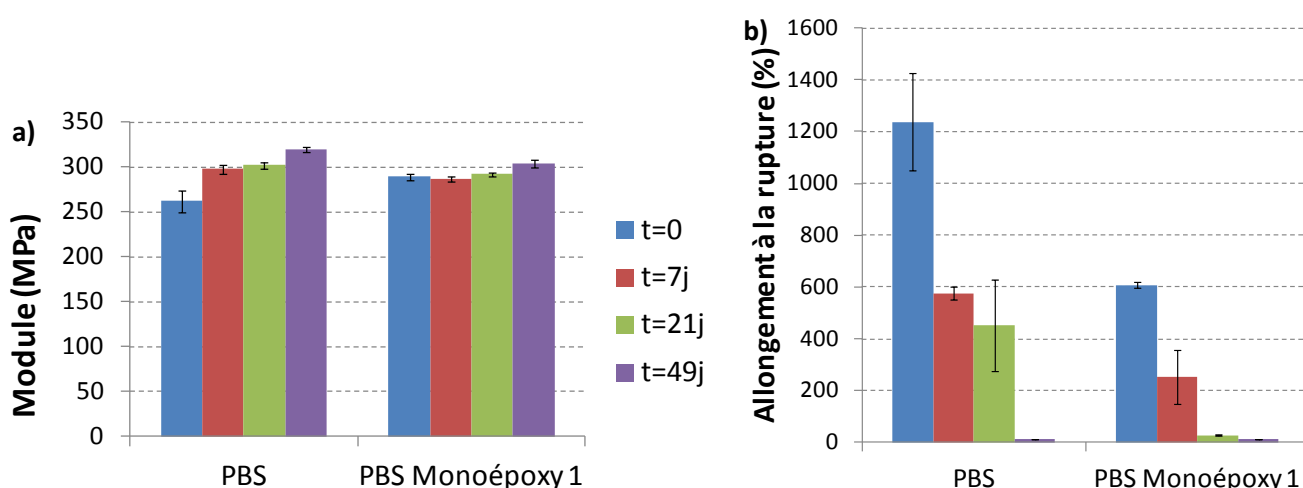


Figure 32 Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement pour le PBS Monoépoxy 1 à 40°C, 100% HR a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

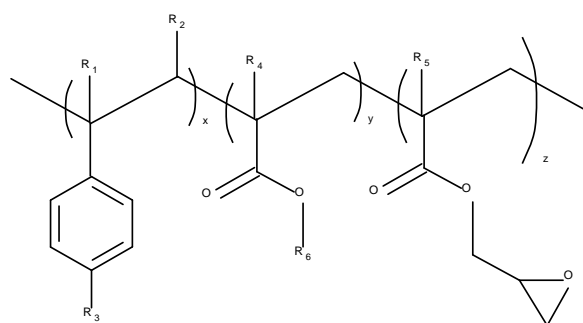
2. Utilisation de bloqueurs de chaînes multifonctionnels

Il est également possible d'envisager d'utiliser des époxy multifonctionnels, qui permettraient de pallier le problème de coupures de chaînes observé avec le monoépoxy. Différents polyépoxy ainsi que différentes méthodes de mises en œuvre ont été employées.

a. Mise en œuvre des matériaux

i. Utilisation du Joncryl en extrudeuse

Le Joncryl ADR 4368 (BASF) est un composé époxy multifonctionnel, de fonctionnalité $f \approx 9$ et de faible masse molaire $M_n < 3000 \text{ g/mol}$ [30, 38]. Grâce à sa forme solide et sa réactivité importante vis-à-vis des fonctions acide, il peut facilement être utilisé en extrudeuse à partir de 180°C [30]. La multifonctionnalité élevée de ce composé peut être problématique dans la mesure où elle peut conduire à une structure complexe, branchée voire gélifiée, du polymère final.

**Figure 33** Structure chimique du Joncryl ADR 4368**Tableau 14** Propriétés physiques du Joncryl ADR 4368

	Fournisseur	Forme physique à 25°C	Tg (°C)	Fonctionnalité	Equivalent époxy (g/mol)	M _w (g/mol)
Joncryl ADR 4368	BASF	Solide	54	9	285	6800

Le Joncryl a été introduit avec le PBS (séché à 80°C sous vide une nuit) à $t=0$ dans la mini-extrudeuse à 180°C, avec une vitesse de vis de 100 rpm sous flux d'azote. Différents taux de Joncryl compris entre 0,5 et 2% massiques ont été testés et les évolutions de la force et de la viscosité réduite en fonction du temps de séjour dans la mini-extrudeuse ont été suivies. La force, liée au couple d'agitation du moteur, reflète la viscosité du milieu réactionnel et donc l'avancement de la réaction avec le Joncryl. Comme le montre la Figure 34, le Joncryl réagit rapidement avec le PBS dès 1% pour augmenter la viscosité réduite par allongement de chaînes et/ou branchements. Cependant, la formation de gels a été observée dans les solutions préparées à partir des échantillons contenant 1,5 et 2% de Joncryl.

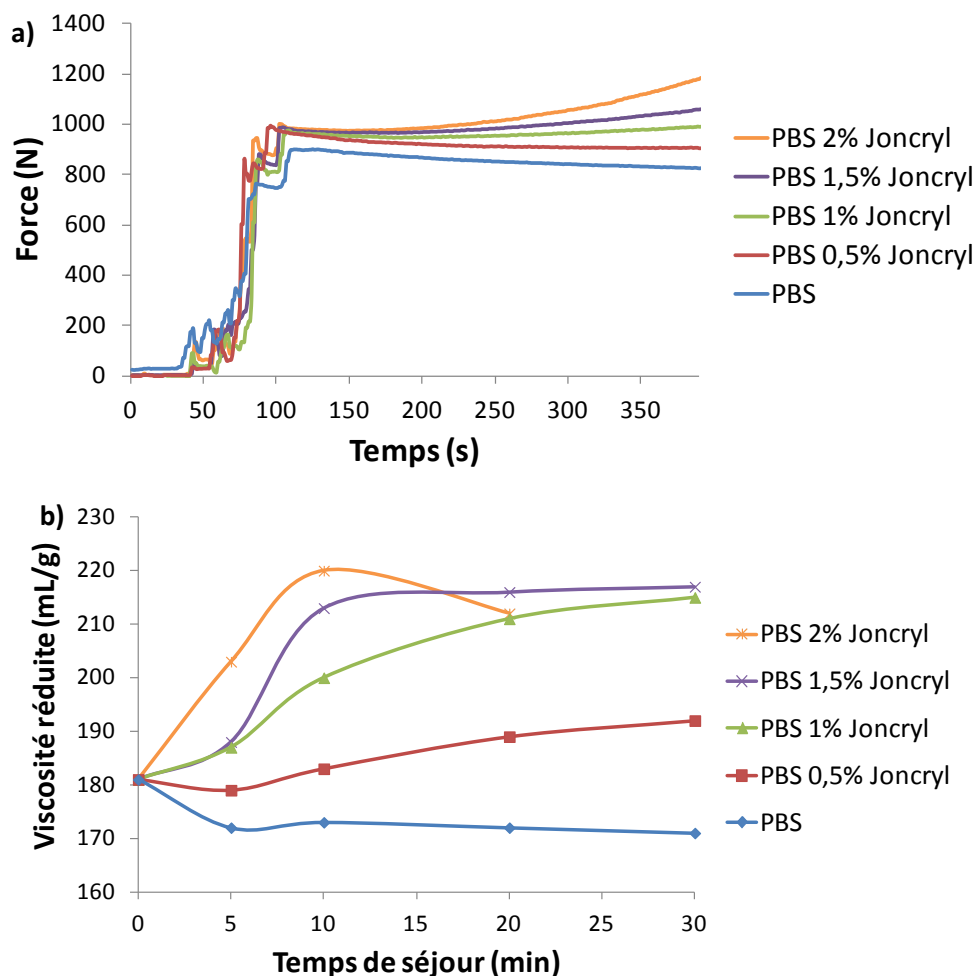


Figure 34 Evolution a) de la force mesurée en micro-extrudeuse et b) de la viscosité réduite en fonction du temps de séjour en extrudeuse pour le PBS en présence de différents taux de Joncryl – Les pourcentages sont des pourcentages massiques ($T = 180^{\circ}\text{C}$)

Compte tenu de ces résultats, le mélange PBS 1% Joncryl, correspondant à un mélange PBS / Joncryl 99 / 1 en proportions massiques, après 20 minutes de réaction à 180°C en extrudeuse a été retenu pour la suite de l'étude. Les caractérisations ainsi que l'étude de vieillissement à 40°C , 100% HR, présentées en 2. et 3., ont ainsi été réalisées sur ce mélange.

ii. Utilisation de diépoxyes en réacteur de synthèse

Des essais préliminaires ont été réalisés en extrudeuse à 180°C avec les diépoxyes 3,4-époxy cyclohexylmethyl-3,4-époxy cyclohexyl carboxylate (ECY) et diglycidylether du bisphénol A (DGEBA) présentés sur la Figure 35 ainsi qu'avec la 1,3-phénylène bisoxazoline mais leur réactivité n'est pas assez importante à cette température et aucune augmentation de masse molaire n'a pu être observée par suivi de la force enregistrée sur la mini-extrudeuse et de la viscosité réduite. Afin de ne pas dégrader le PBS en augmentant la température de l'extrudeuse, il a été décidé de réaliser

des essais avec les diépoxy directement en réacteur, à 230°C, en ajoutant les diépoxy en cours de synthèse. Les essais ont été réalisés uniquement avec les diépoxy (ECY et DGEBA) car leur forme liquide à température ambiante facilite l'introduction dans le réacteur.

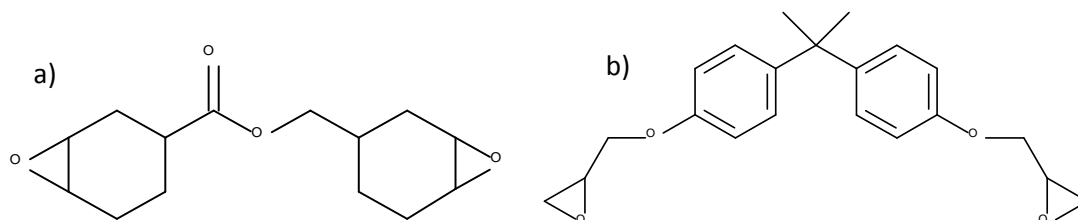


Figure 35 Diépoxy utilisés en réacteur a) 3,4-époxy-1-méthylcyclohexyl-3,4-époxy-1-carboxylate (ECY) b) Diglycidylether du bisphénol A (DGEBA)

Tableau 15 Propriétés physiques des diépoxy ECY et DGEBA

	Fournisseur / Référence	Tf (°C)	Téb (°C)	M (g/mol)
ECY	DOW / Cyracure Resin UVR 6105	-37	363 (760 mmHg)	252
DGEBA	DOW / DER 332 Epoxy Resin	40-44	210 (1 mmHg)	340

Le taux de chaque diépoxy a été déterminé en fonction du taux de fonctions acide présent dans le PBS au moment de l'introduction dans le réacteur, réalisée à $\Delta C = 6$ Nm. Dans le cas de l'ECY, deux taux différents ont été testés, de façon à avoir un ratio époxy : acide égal à $\frac{1}{2} : 1$ et $1 : 1$. Dans le cas de la DGEBA, seul le ratio $\frac{1}{2} : 1$ a été testé. Les polymères formés seront nommés PBS ECY ($x = \frac{1}{2}$ ou 1) ou PBS DGEBA ($x = \frac{1}{2}$). Les diépoxy ont été chauffés pendant 25 à 30 minutes à 100°C avant leur introduction dans le réacteur de synthèse afin de réduire la viscosité. Après l'introduction, le système a été remis sous vide pour éviter la dégradation du polymère. Il se produit alors la réaction d'allongement de chaînes avec le diépoxy, tout en poursuivant la réaction de polycondensation. Les courbes d'évolution du couple d'agitation présentées sur la Figure 36 montrent une augmentation du couple plus rapide après introduction des diépoxy que pour un PBS classique, ce qui traduit l'efficacité de la réaction. La phase de coulée a débuté lorsque la variation de couple atteint 16 Nm, comme dans le cas d'un PBS classique, mais la réaction d'allongement de chaîne peut se poursuivre lors de cette phase, particulièrement dans le cas du PBS ECY ($x = 1$). Il apparaissait clairement que le PBS sorti du réacteur en fin de coulée était plus visqueux qu'au début. Cela a nécessité une étape d'homogénéisation expliquée plus loin afin de tenter de « lisser » les propriétés.

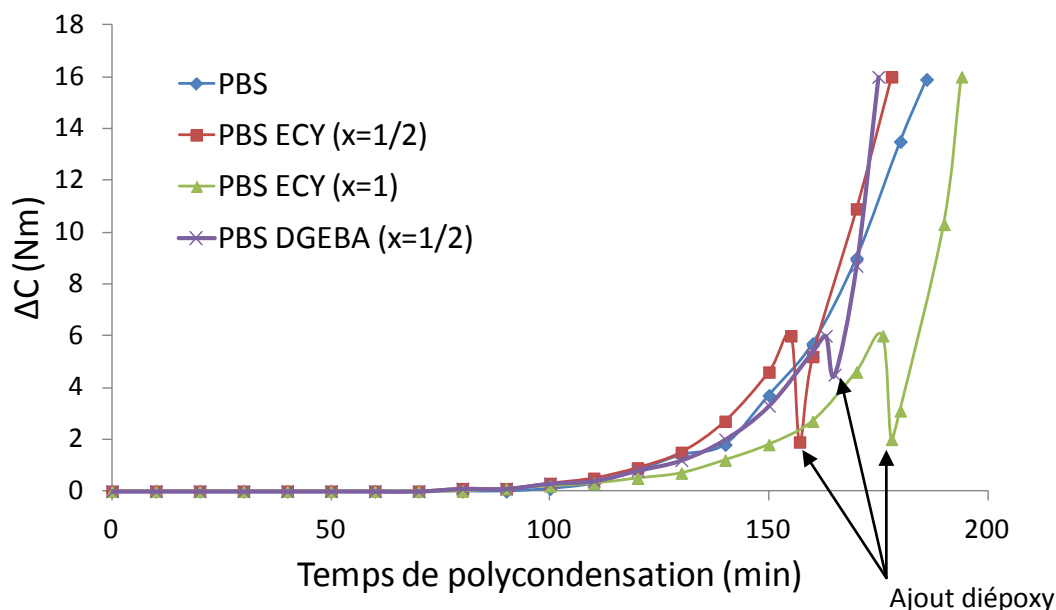


Figure 36 Evolution du couple d'agitation en fonction du temps de polycondensation pour les PBS modifiés avec les diépoxy ECY ($x= \frac{1}{2}$ et 1) et DGEBA ($x= \frac{1}{2}$)

b. Caractérisations

Plusieurs caractérisations des matériaux formés ont été envisagées afin d'évaluer les réactions chimiques ayant pu avoir lieu mais aussi de connaître plus précisément la structure des chaînes de polymère, qui peuvent être linéaires ou branchées dans ces cas précis. En effet, lors de la réaction chimique entre les fonctions époxy et acide, une fonction alcool est créée, pouvant à son tour transréagir ou réagir avec une fonction acide et conduire à des branchements. Afin d'homogénéiser les polymères synthétisés dans le réacteur de synthèse, une étape d'extrusion de 2 minutes à 130°C sous azote avec une vitesse de vis de 100 rpm a été réalisée sur la mini-extrudeuse.

❖ Analyses DSC

Les polymères ayant réagi avec les polyépoxy ont été analysés par DSC. Le PBS de référence utilisé a subi un cycle d'extrusion à 130°C de 10 minutes sous azote pour être comparable aux autres polymères. Le Tableau 16 récapitule les valeurs obtenues. Les taux de cristallinité mesurés lors des montées en température font apparaître une cristallinité plus importante dans le cas des polymères modifiés que pour un PBS classique. Une différence très importante est enregistrée pour la température de cristallisation lors de la descente en température qui est augmentée de 18 ou 19°C par rapport au PBS classique. Le profil des pics de fusion fait apparaître la présence de 2 pics dans

tous les cas et la disparition de l'exotherme à 89°C, montrant la présence de cristaux moins parfaits du PBS, probablement lié à la présence des diépoxy dans la chaîne qui agissent comme des irrégularités.

Tableau 16 Récapitulatif des données obtenues en DSC pour les PBS modifiés avec l'ECY, la DGEBA et le Joncryl

	1 ^{ère} montée				2 ^{ème} montée				Descente		
	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Xc (%)
PBS	-33	112	62	30	-35	112	59	28	70	60	29
PBS ECY (x=1/2)	-35	113	71	34	-34	112	68	32	88	61	29
PBS ECY (x=1)	-34	111	69	33	-34	111	69	33	89	54	26
PBS DGEBA (x=1/2)	-35	112	64	30	-34	111	69	33	88	64	30
PBS 1% Joncryl	-35	113	63	30	-34	112	65	31	89	57	27

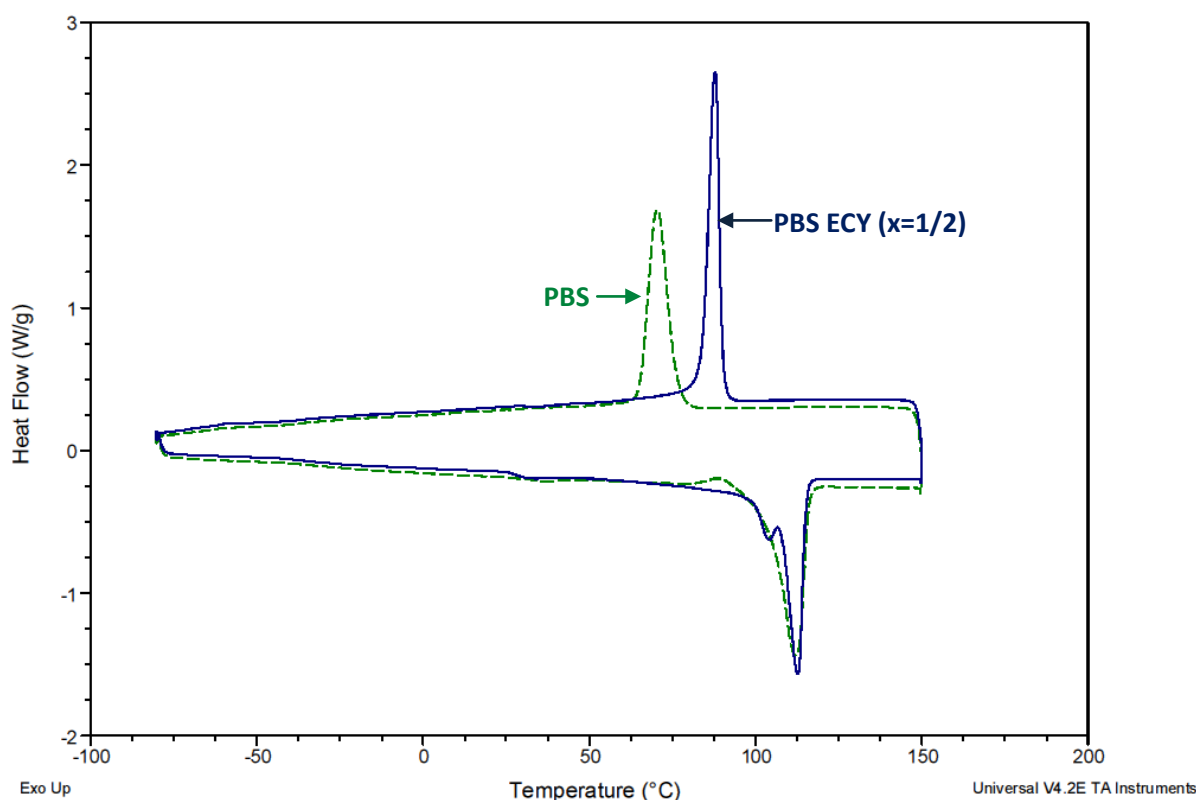


Figure 37 Profil des courbes obtenues en DSC pour le PBS et le PBS modifié avec l'ECY ($x = \frac{1}{2}$)
1^{ère} montée et descente en température

❖ Viscosité réduite, dosage des fonctions acides et masses molaires

La mesure de viscosité en solution ainsi que le dosage des fins de chaînes acide des polymères formés ont mis en évidence les allongements de chaîne du PBS. Le blocage des fins de chaînes acide se traduit par une diminution des fonctions acide. Comme le montre le Tableau 17, dans le cas du polymère ayant réagi avec l'ECY dans la proportion $x = \frac{1}{2}$, la viscosité réduite est comparable à celle d'un PBS classique et l'acidité diminue. Pour les trois autres polymères modifiés, une augmentation importante de la viscosité réduite ainsi qu'une diminution des fonctions acide sont observées, permettant également de mettre en évidence la réaction chimique entre les fonctions époxy et les fins de chaînes acide du PBS. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas du PBS ayant réagi avec l'ECY dans la proportion $x = 1$, qui semble très réactif à 230°C.

Tableau 17 Caractérisation de la viscosité réduite, de l'acidité et des masses molaires des PBS allongés avec l'ECY, la DGEBA ou le Joncryl

Echantillon	Viscosité réduite (mL/g)	Acidité ($\mu\text{eq/g}$)	Mn ^a (g/mol)	Mw ^a (g/mol)	Ip
PBS	192	109	50150	95300	1,90
PBS ECY ($x=1/2$)	188	70	48700	131700	2,70
PBS ECY ($x=1$)	247	25	48300	202100	4,16
PBS DGEBA ($x=1/2$)	228	59	54100	159600	2,95
PBS 1% Joncryl	220	74	62900	312550	4,97

^a PMMA standards

Les masses molaires des matériaux formés avec les polyépoxy ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans l'HFIP avec des résultats exprimés en équivalents PMMA. La Figure 38 présente l'allure des courbes obtenues pour les différents matériaux. Les valeurs sont récapitulées dans le Tableau 17.

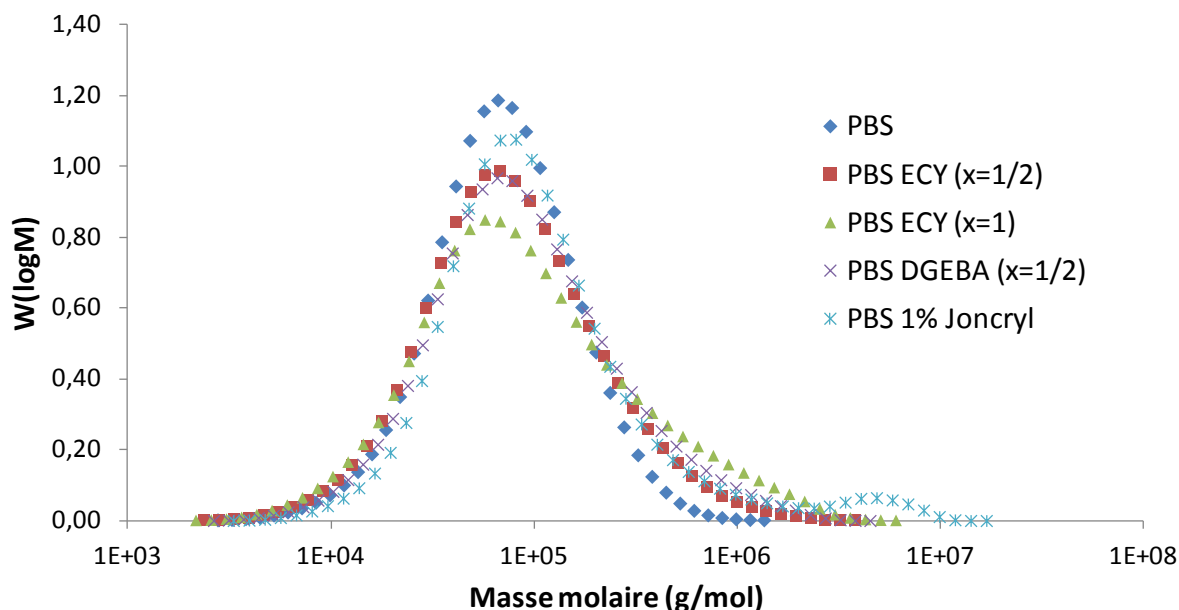


Figure 38 Courbes CES des PBS modifiés avec l'ECY, la DGEBA et le Joncryl dans l'HFIP (eq PMMA, détecteur RI)

Les résultats montrent que le PBS possède un indice de polydispersité (I_p) proche de 2, qui correspond à une valeur classique pour un polymère issu de polycondensation. Pour tous les autres matériaux, on constate une augmentation importante de la masse molaire M_w , et par conséquent de l' I_p , traduisant des allongements de chaînes et/ou des branchements. Dans le cas du PBS Ecy ($x=1/2$) et du PBS DGEBA ($x=1/2$), la distribution de masse molaire reste monomodale mais présente une trainée du pic aux masses molaires plus élevées, pouvant traduire la présence d'allongements de chaînes ou de branchements. En ce qui concerne le PBS Ecy ($x=1$), la distribution de masses molaires est multimodale, avec un pic bien défini correspondant au PBS et une augmentation importante du pic aux masses molaires élevées, montrant de nombreux allongements de chaînes et/ou de branchements. Dans le cas du PBS 1% Joncryl, on observe le même phénomène avec un pic vers des masses molaires encore plus élevées.

❖ Rhéologie plan/plan

Pour tenter de préciser la structure des polymères, une étude rhéologique sur les polymères fondus a été menée. Les essais ont été réalisés sous air entre 100 et 0,02 rad/s, à 130°C, à une déformation permettant de rester dans le domaine linéaire (entre 1 et 10%), avec des plateaux de 25 mm de diamètre et une géométrie plan/plan.

L'analyse du module élastique G' présenté sur la Figure 39 a) montre une augmentation de G' aux basses fréquences pour tous les polymères modifiés par rapport au PBS classique. Cette observation

traduit la présence d'enchevêtrements plus importants dans les polymères modifiés que dans le PBS classique. La décroissance des modules G' est plus progressive pour les PBS modifiés, correspondant à une transition plus large, signe d'un élargissement du spectre des temps de relaxation et de l'élargissement de la distribution des masses molaires [39], comme cela avait été observé précédemment sur les analyses CES. L'ordre d'augmentation du module élastique à basse fréquence suit celui observé précédemment avec la mesure de viscosité réduite en solution.

La viscosité complexe, présentée sur la Figure 39 b), montre la présence d'un plateau newtonien aux basses fréquences dans le cas du PBS classique et du PBS ayant réagi avec l'ECY en proportions $x = \frac{1}{2}$. Une augmentation de la viscosité complexe est observée pour tous les matériaux ayant réagi avec les allongeurs de chaîne par rapport au PBS classique, traduisant le caractère rhéofluidifiant plus important que pour le PBS. Concernant les PBS modifiés avec l'ECY ($x=1$), la DGEBA et le Joncryl, il n'y a pas de plateau observé aux fréquences de travail, il faudrait se déplacer aux plus basses fréquences pour les observer. Ce déplacement du plateau vers les basses fréquences traduit la présence de chaînes allongées et/ou branchées dans les polymères. Comme dans le cas du module élastique, l'ordre d'augmentation de la viscosité réduite aux basses fréquences suit celui observé avec la mesure de viscosité réduite en solution. La viscosité η_0 est reliée à la masse molaire moyenne en masse M_w par la relation donnée par l'équation (8). Mis à part le PBS 1% Joncryl, l'évolution de η_0 suit l'évolution de M_w . Le PBS 1% Joncryl possède une structure qui ne suit pas l'équation (8), qui peut être expliqué par la présence de branchements multiples, structure hyperbranchée, voire de nanoobjets tels que des gels, qui ne seraient pas visibles à l'œil nu après dissolution dans un solvant.

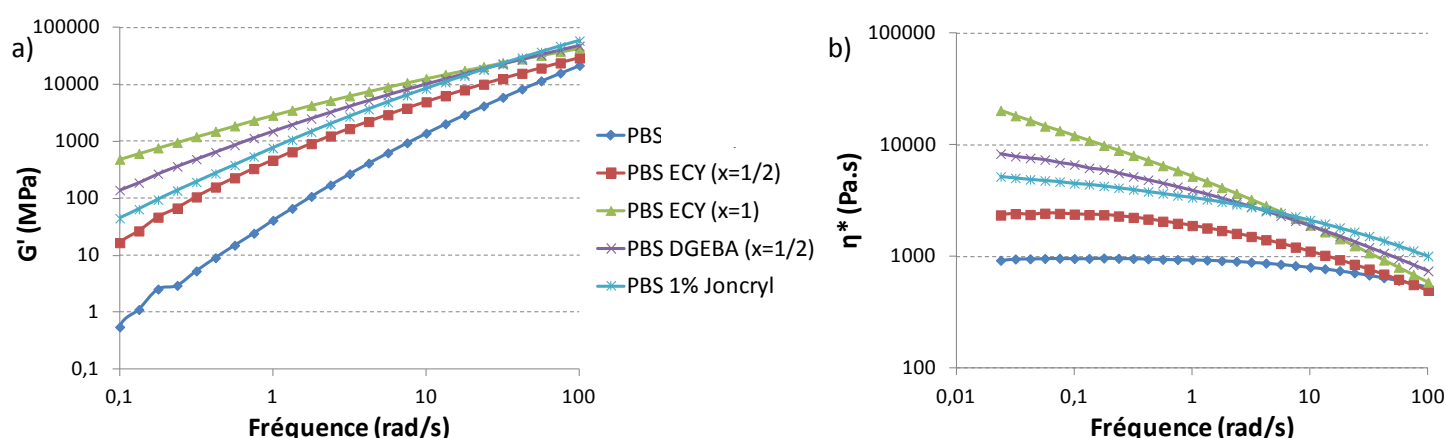


Figure 39 a) Module élastique G' et b) viscosité complexe η^* du PBS et des PBS modifiés avec l'ECY, la DGEBA ou le Joncryl

$$\eta_0 = K \times M^{3,4} \quad (8)$$

Les spectres de relaxation en masse ont été tracés afin de mettre en évidence l'effet des agents allongeurs de chaînes sur le comportement viscoélastique des matériaux. L'équation (8) permet de tracer la courbe $H(\lambda)$ en fonction λ , par l'intermédiaire des modules G' et G'' [30].

$$G^*(w, \lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda) i w \lambda}{\lambda(1 + i w \lambda)} d\lambda \quad (9)$$

Où w est la fréquence en rad/s et λ le temps de relaxation en s.

L'analyse des temps de relaxation (Figure 40) a confirmé les différentes conclusions établies précédemment. Dans le cas du PBS, un seul pic est observé sur le spectre de relaxation pour ce polymère linéaire. Le PBS ayant réagi avec l'ECY en proportions $x = \frac{1}{2}$ présente également un seul pic de relaxation mais à un temps plus élevé que celui d'un PBS classique, traduisant la présence de chaînes qui ont été allongées. Pour les trois autres polymères, le spectre des temps de relaxation s'élargit et plusieurs maxima sont observés, comme l'avait observé Wood-Adams dans le cas d'un PE branché [40]. Pour le PBS modifié avec la DGEBA, la distribution est bimodale. C'est également le cas avec le Joncryl et l'ECY en proportion $x = 1$. Ces observations sont le signe de la présence d'allongements de chaîne mais aussi de forte probabilité d'être en présence de branchements. Les valeurs élevées de temps de relaxation correspondent à la relaxation de chaînes longues et/ou branchées, alors que les temps courts reflètent la relaxation des chaînes courtes.

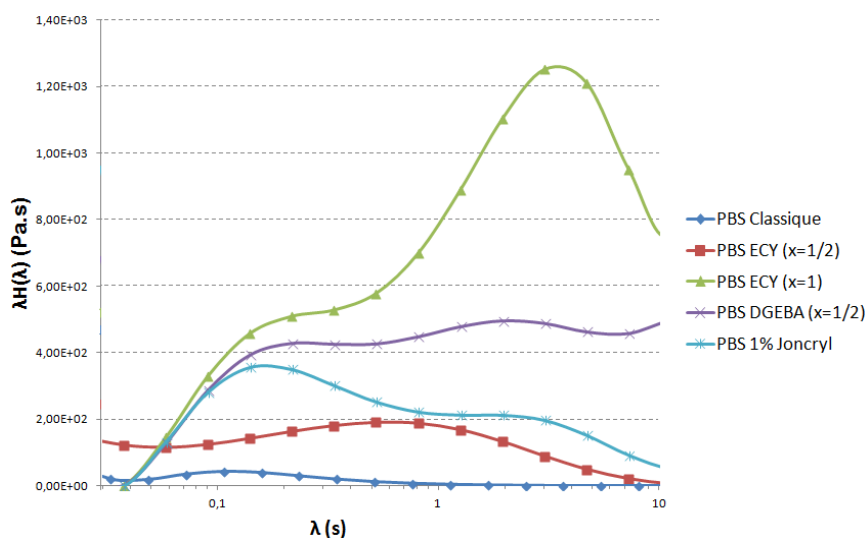


Figure 40 Spectres de relaxation du PBS classique et des PBS modifiés

c. Etude de la dégradation hydrolytique

L'étude de la dégradation hydrolytique a été réalisée en suivant l'évolution de la viscosité réduite en fonction du temps sur des granulés, à 40°C et 100% HR. Les résultats, présentés sur la Figure 41, montrent peu d'amélioration de la stabilité du PBS après réaction avec les polyépoxy. Certes ces réactions permettent de diminuer le taux de fonctions acide terminales, mais l'effet attendu de diminution de la dégradation n'est pas observé. L'introduction des époxy dans la chaîne de PBS entraîne la création de fonctions alcool, pouvant contribuer à accentuer l'hydrophilie du polymère. Aussi, il se peut que des fonctions époxy n'aient pas réagi et restent libre dans le polymère, créant ainsi des sites hydrophiles. On remarque que pour un même diépoxy employé à deux taux différents comme c'est le cas pour le diépoxy ECY, la cinétique de dégradation est diminuée pour la proportion $x = 1/2$ puis réaugmentée pour $x = 1$. L'introduction de polyépoxy dans le PBS pourrait créer des zones plus hydrophiles et plus sensibles à l'hydrolyse mais cela resterait à démontrer car la proportion d'époxy ajoutée est tout de même très faible.

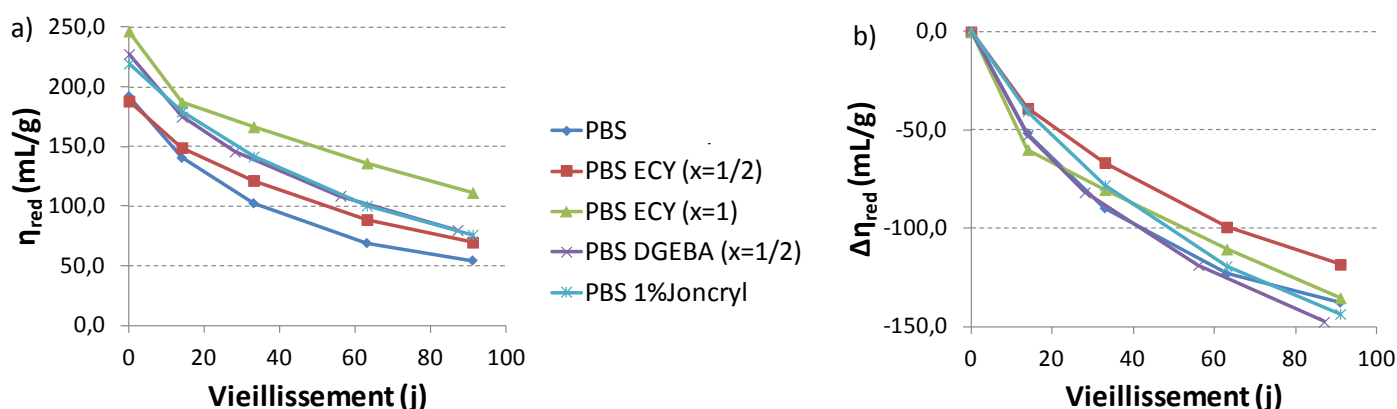


Figure 41 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement des PBS allongés à 40°C, 100% HR

Afin d'étudier l'influence des allongeurs de chaînes sur l'évolution des propriétés mécaniques du PBS avec la dégradation hydrolytique, des essais de mise en œuvre sur extrudeuse à l'échelle pilote ont été réalisés. Etant donné les quantités de polymères nécessaires à l'extrusion sur Clextal, un PBS commercial a été utilisé : le PBS Enpol G4560J de Ire Chemical dont nous disposons en plus grande quantité. Le Joncryn a été choisi en tant qu'allongeur de chaîne pour mener cette étude en raison de sa forme solide qui le rend très facile d'utilisation. La dégradation hydrolytique à 40°C, 100% HR a été suivie en étudiant l'évolution de la viscosité réduite en solution (Figure 42) et des propriétés mécaniques en traction (Figure 43), en comparant le PBS commercial pur n'ayant subi que le procédé d'injection au PBS commercial extrudé avec le Joncryn puis injecté.

Concernant le suivi de la viscosité réduite en solution, on constate une diminution plus importante de la masse molaire dans le cas du PBS ayant réagi avec le Joncryl que le PBS seul, comme cela avait été observé pour l'échantillon mis en œuvre dans les mêmes proportions en micro-extrudeuse présenté précédemment.

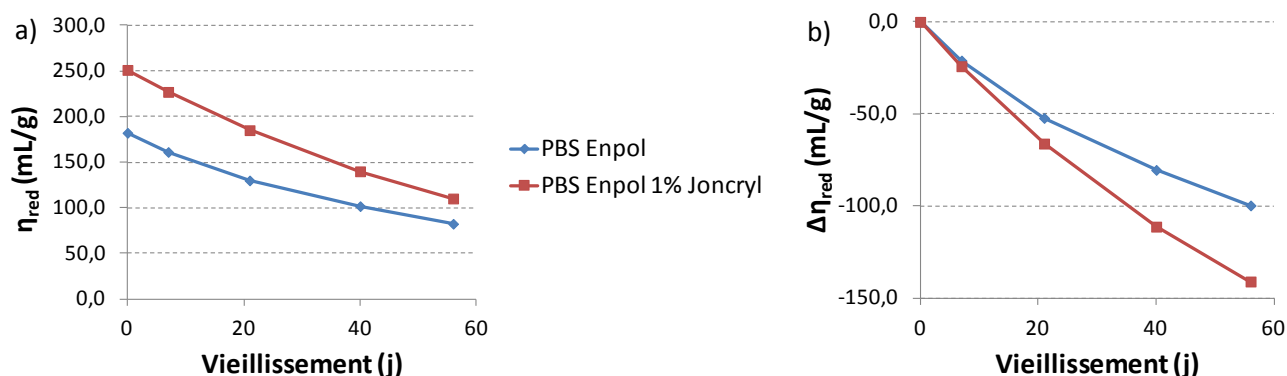


Figure 42 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100% HR du PBS 1% Joncryl mis en œuvre sur la Clextral

Concernant les propriétés mécaniques initiales, le module d'Young du PBS ayant réagi avec le Joncryl est significativement augmenté, tout en conservant un bon allongement à la rupture. L'introduction de motifs méthacrylates présents dans le Joncryl et la création de branchements peuvent contribuer à une augmentation de la rigidité du PBS. Cependant, l'effet est important pour seulement 1% de Joncryl ajouté. Lors du suivi de l'évolution des propriétés mécaniques avec le vieillissement, on constate une légère augmentation du module d'Young, liée à une augmentation de la cristallinité (Figure 44). Le suivi de l'allongement à la rupture montre une conservation des propriétés plus longtemps que pour le PBS. Même si la dégradation hydrolytique est plus rapide, l'ajout de Joncryl augmente significativement la masse molaire initiale et s'éloigne donc de la masse molaire critique à partir de laquelle le PBS devient cassant (cf. Figure 19 chapitre 2).

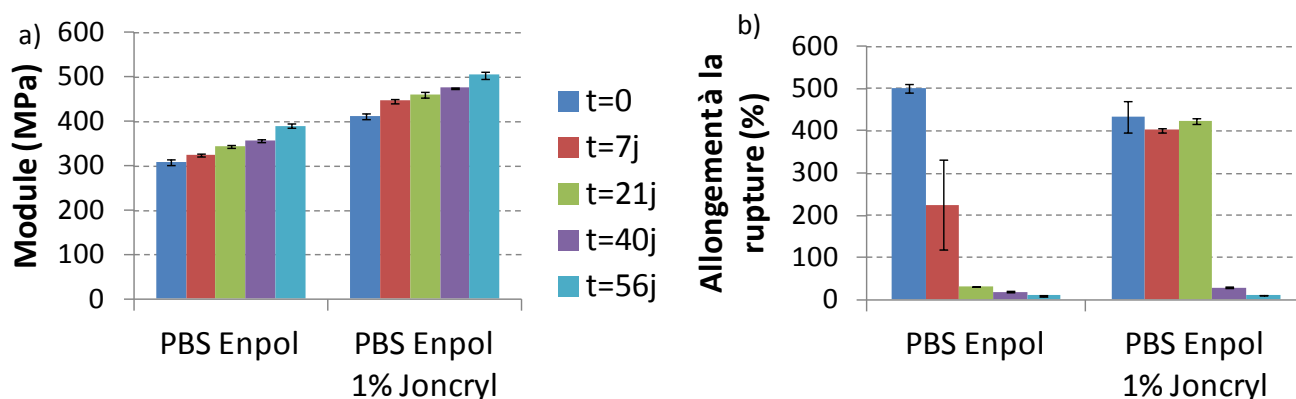


Figure 43 Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100% HR pour le PBS Joncryl mis en œuvre sur la Clextrel a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

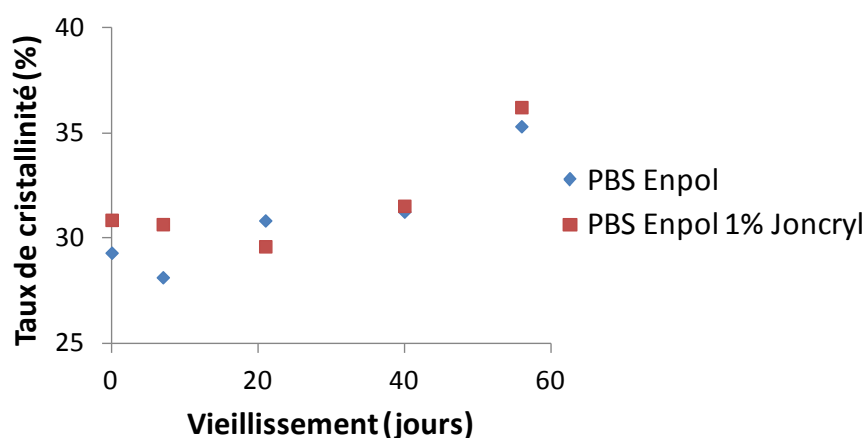


Figure 44 Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100 HR pour le PBS Enpol 4560J sans et avec 1% Joncryl

3. Conclusion

Le blocage des fins de chaînes acide par un monoépoxy a montré une amélioration de la stabilité face à l'hydrolyse chimique du PBS lorsqu'on a une diminution significative du nombre de fins de chaînes acide. Cependant, le blocage par un monoépoxy n'a pas permis de conserver de bonnes propriétés mécaniques suite à une dégradation du PBS lors de la réaction. Afin de compenser cette perte de propriétés mécaniques, un blocage des fins de chaînes acide a été envisagé par des époxy multifonctionnels, qui agiraient également en tant qu'allongeurs de chaînes. Les polymères synthétisés ont vu leur masse molaire augmenter et leur nombre de fins de chaînes acide diminuer. La dégradation hydrolytique n'a cependant pas été ralentie par cette méthode. Néanmoins, la masse molaire de départ des matériaux étant plus importante que celle du PBS, les propriétés mécaniques sont conservées plus longtemps.

IV. Conclusion du chapitre 3

Les modifications chimiques apportées au PBS dans le cadre de ce chapitre ont permis de mettre en évidence des solutions efficaces pour limiter la dégradation hydrolytique du PBS. Un tableau récapitulatif permet d'avoir une vue globale des différentes modifications apportées.

	T_c	Angle de contact	Module d'Young	Allongement à la rupture	Vitesse de dégradation	Conservation des propriétés mécaniques
PBS Néopentylglycol	↘	↗	↘	=	↗	=
PBS Octanediol	↘	↗	↘	=	=	=
PBS Pripol 1009	↘	↗	↘	=	↘	↗
PBS acide téréphthalique	↘	=	↘	=	↘	↗
PBS PBT	↘	=	↘	=	=	=
PBS PDMS	↘	↗	↘	=	↗	↘
PBS Monoépoxy	ND	ND	=	↘	↘	↘
PBS ECY ($x=1/2$)	↗	ND	ND	ND	↘	ND
PBS ECY ($x=1$)	↗	ND	ND	ND	=	ND
PBS DGEBA ($x=1/2$)	↗	ND	ND	ND	=	ND
PBS 1% Joncryl	↗	ND	↗	=	↗	↗

ND = Non déterminé

Références bibliographiques

1. Ahn, B.D.; Kim, S.H.; Kim, Y.H.; Yang, J.S., *Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol*. J. Appl. Polym. Sci., 2001. **82**(11): p. 2808-2826.
2. Xu, J.; Guo, B.-H., *Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications* *Plastics from Bacteria*, Chen, G.G.-Q., Editor. 2010, Springer Berlin / Heidelberg. p. 347-388.
3. Nikolic, M.S.; Djonlagic, J., *Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s*. Polym. Degrad. Stab., 2001. **74**(2): p. 263-270.
4. Tserki, V.; Matzinos, P.; Pavlidou, E.; Vachliotis, D.; Panayiotou, C., *Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)*. Polym. Degrad. Stab., 2006. **91**(2): p. 367-376.
5. Montaudo, G.; Rizzarelli, P., *Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters*. Polym. Degrad. Stab., 2000. **70**(2): p. 305-314.
6. Luo, S.; Li, F.; Yu, J., *The thermal, mechanical and viscoelastic properties of poly(butylene succinate-co-terephthalate) (PBST) copolyesters with high content of BT units*. J. Polym. Res., 2011. **18**(3): p. 393-400.
7. Kozłowska, A.; Gromadzki, D.; El Fray, M.; Stepanek, P., *Morphology evaluation of biodegradable copolyesters based on dimerized fatty acid studied by DSC, SAXS and WAXS*. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2008. **16**(6): p. 85-88.
8. Papageorgiou, G.Z.; Achilias, D.S.; Bikiaris, D.N., *Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions*. Macromol. Chem. Phys., 2007. **208**(12): p. 1250-1264.
9. Bicerano, J., *Prediction of Polymer Properties*. 2002: Marcel Dekker.
10. Bastioli, C.; Guanella, I.; Romano, G., *Effects of water sorption on the physical properties of PET, PBT, and their long fibers composites*. Polym. Compos., 1990. **11**(1): p. 1-9.
11. Launay, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J., *Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study*. Polym. Degrad. Stab., 1999. **63**(3): p. 385-389.
12. Ballara, A.; Verdu, J., *Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate*. Polym. Degrad. Stab., 1989. **26**(4): p. 361-374.
13. Hosseini, S.S.; Taheri, S.; Zadhoush, A.; Mehrabani-Zeinabad, A., *Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci., 2007. **103**(4): p. 2304-2309.
14. Sammon, C.; Yarwood, J.; Everall, N., *A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols*. Polymer, 2000. **41**(7): p. 2521-2534.
15. Verdu, J.; Richaud, E., *Vieillessement chimique des polymères Mécanismes de dégradation*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2011. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3151).
16. Sheikhzadeh, M.; Ghaeli, I.; Pirzadeh, E.; Bateni, F., *The effect of hydrolytic and thermal degradation on mechanical properties of industrial polyester yarns*. J. Appl. Polym. Sci., 2010. **116**(4): p. 1929-1932.
17. Datye, K.V.; Palan, B.H., *Effect of alkali on filaments of poly(ethylene terephthalate) and its copolyesters*. J. Appl. Polym. Sci., 1989. **38**(8): p. 1447-1468.
18. Brown, D.W.; Lowry, R.E.; Smith, L.E.; Science, C.f.M.S.P.; Division, S.; Archives, N., *Prediction of the long term stability of polyester-based recording media*. 1982: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Center for Materials Science, Polymer Science and Standards Division.

19. Tsuji, H.; Mizuno, A.; Ikada, Y., *Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution*. J. Appl. Polym. Sci., 2000. **77**(7): p. 1452-1464.
20. Fayolle, B.; Verdu, J., *Effet du vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques des polymères*. Matériaux et techniques, 2000. **88**(11-12): p. 3-10.
21. Dann, J.R., *Forces involved in the adhesive process: I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids*. J. Colloid Interface Sci., 1970. **32**(2): p. 302-320.
22. Bellenger, V.; Ganem, M.; Mortaigne, B.; Verdu, J., *Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters*. Polym. Degrad. Stab., 1995. **49**(1): p. 91-97.
23. Ravens, D.A.S.; Ward, I.M., *Chemical reactivity of polyethylene terephthalate. Hydrolysis and esterification reactions in the solid phase*. Transactions of the Faraday Society, 1961. **57**: p. 150-159.
24. Bélan, F.; Bellenger, V.; Mortaigne, B., *Hydrolytic stability of unsaturated polyester networks with controlled chain ends*. Polym. Degrad. Stab., 1997. **56**(1): p. 93-102.
25. Kylmä, J.; Tuominen, J.; Helminen, A.; Seppälä, J., *Chain extending of lactic acid oligomers. Effect of 2,2'-bis(2-oxazoline) on 1,6-hexamethylene diisocyanate linking reaction*. Polymer, 2001. **42**(8): p. 3333-3343.
26. Tuominen, J.; Seppälä, J.V., *Synthesis and Characterization of Lactic Acid Based Poly(ester-amide)*. Macromolecules, 2000. **33**(10): p. 3530-3535.
27. Néry, L.; Lefebvre, H.; Fradet, A., *Chain Extension of Carboxy-Terminated Aliphatic Polyamides and Polyesters by Arylene and Pyridylene Bisoxazolines*. Macromol. Chem. Phys., 2004. **205**(4): p. 448-455.
28. Karayannidis, G.P.; Psalida, E.A., *Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline)*. J. Appl. Polym. Sci., 2000. **77**(10): p. 2206-2211.
29. Huang, C.Q.; Luo, S.Y.; Xu, S.Y.; Zhao, J.B.; Jiang, S.L.; Yang, W.T., *Catalyzed chain extension of poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate) with 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline)*. J. Appl. Polym. Sci., 2010. **115**(3): p. 1555-1565.
30. Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A., *Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy*. Polym. Degrad. Stab., 2012. **97**(10): p. 1898-1914.
31. Haralabakopoulos, A.A.; Tsiourvas, D.; Paleos, C.M., *Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides*. J. Appl. Polym. Sci., 1999. **71**(13): p. 2121-2127.
32. Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P., *Chain extension of polyesters PET and PBT with two new diimidodiepoxides. II*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 1996. **34**(7): p. 1337-1342.
33. Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P., *Chain extension of polyesters PET and PBT with N,N'-bis(glycidyl ester) pyromellitimides. I*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 1995. **33**(10): p. 1705-1714.
34. Fenouillot, F.; Hedreul, C.; Forsythe, J.; Pascault, J.-P., *Reaction and miscibility of two diepoxides with poly(ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci., 2003. **87**(12): p. 1995-2003.
35. Orr, C.A.; Cernohous, J.J.; Guegan, P.; Hirao, A.; Jeon, H.K.; Macosko, C.W., *Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers*. Polymer, 2001. **42**(19): p. 8171-8178.
36. Po, R.; Abis, L.; Fiocca, L.; Mansani, R., *Synthesis and Characterization of Poly(ester-amide)s from Bis(2-oxazoline)s, Anhydrides, and Diols*. Macromolecules, 1995. **28**(17): p. 5699-5705.
37. Södergård, A.; Stolt, M., *Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid)*, in *Poly(Lactic Acid)*. 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 27-41.
38. Villalobos, M.; Awojulu, A.; Greeley, T.; Turco, G.; Deeter, G., *Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics*. Energy, 2006. **31**(15): p. 3227-3234.

39. Carrot, C.; Guillet, J., *Viscoélasticité linéaire des polymères fondus*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 1999. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3620).
40. Wood-Adams, P.; Costeux, S., *Thermorheological Behavior of Polyethylene: Effects of Microstructure and Long Chain Branching*. *Macromolecules*, 2001. **34**(18): p. 6281-6290.

Chapitre 4

Modifications du poly(butylène succinate) par voie mélange

Sommaire

I.	Introduction.....	160
II.	Mélanges par incorporation de charges	161
1.	Matériaux étudiés et paramètres expérimentaux utilisés	161
2.	Impact sur les propriétés thermiques	162
a.	Analyse thermogravimétrique.....	162
b.	Analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	164
3.	Morphologie des mélanges avec charges	168
4.	Propriétés mécaniques en traction	171
5.	Propriétés thermomécaniques.....	172
6.	Dégradation hydrolytique	174
7.	Conclusion sur les mélanges PBS/CaCO ₃ et PBS/talc	176
III.	Mélanges de polyesters.....	177
1.	Matériaux utilisés	177
2.	Mise en œuvre à l'échelle du laboratoire	177
a.	Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés	177
b.	Influence du temps de mélange	178
c.	Analyse morphologique.....	181
d.	Propriétés thermomécaniques.....	185
e.	Propriétés mécaniques en traction	189
3.	Transfert à l'échelle pilote.....	192
a.	Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés	192
b.	Morphologie des mélanges après injection	193
c.	Propriétés mécaniques des mélanges.....	197
4.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	200
a.	Tests de reprise en eau.....	200
b.	Evolution de la viscosité réduite	202
c.	Evolution des propriétés mécaniques en traction	203
5.	Conclusion	205
IV.	Conclusion du chapitre 4.....	206
	Références bibliographiques	207

I. Introduction

Les propriétés mécaniques du poly(butylène succinate) s'apparentent à celles des polyoléfines mais présentent néanmoins quelques lacunes. Le principal défaut de ce polyester est son module d'Young assez faible, de l'ordre de 600 MPa, qui confère un manque de rigidité aux matériaux. L'objectif de ce chapitre consiste alors à améliorer les propriétés mécaniques du PBS. Pour augmenter sa rigidité, deux stratégies ont été employées : l'incorporation de charges et le mélange de polymères.

L'incorporation de charges peut être une solution efficace, comme l'ont montré de nombreux auteurs [1-8]. Les charges couramment employées diffèrent suivant leur forme et donc leur facteur de forme (Figure 1). Le renforcement des propriétés mécaniques dépend considérablement de ces aspects. Le talc, qui se présente sous forme de plaquettes, est connu pour son caractère nucléant et rigidifiant. Cependant, d'une manière générale, il est difficile d'augmenter significativement le module d'un polymère tout en conservant un bon allongement à la rupture car l'interface polymère/charge est souvent faible. C'est pourquoi l'incorporation d'une charge ayant un effet moins renforçant, telle que le carbonate de calcium, peut parfois s'avérer intéressante pour augmenter modérément le module tout en conservant un bon allongement à la rupture. L'incorporation de charges dans le PBS peut également avoir un impact sur la dégradation hydrolytique du PBS, qui sera abordée dans ce chapitre.






					
Shape	Sphere	Cube	Cuboid	Platelet	Fibre
Aspect	1	~1	1.4-4	5-100	>10
Exemples	Glass spheres Silicate spheres	CaCO ₃ CaSO ₄	SiO ₂ BaSO ₄	Mica Talc Kaolin Graphite Al(OH) ₃	Glass fibres Asbestos Wollastonite Cellulose fibres Carbon fibres

Figure 1 Forme et facteur de forme des charges employées couramment [6]

Les mélanges de polymères sont également très utilisés dans l'industrie et largement décrits dans la littérature dans le cadre de l'amélioration des propriétés mécaniques, dans la mesure où ils permettent d'obtenir des propriétés intermédiaires à chaque constituant du mélange. Nous nous

sommes intéressés aux mélanges de polyesters, en particulier les mélanges avec le poly(acide lactique) (PLA) et le poly(butylène téréphtalate) (PBT), plus rigides que le PBS, car ils peuvent conduire à des réactions d'échanges qui vont modifier l'interface entre les deux polymères du mélange. Kotliar a récapitulé les réactions d'échanges qui peuvent avoir lieu au sein des polyesters et a mis en évidence trois mécanismes différents qui sont les réactions intermoléculaires d'alcoololyse et d'acidolyse, et la transestérification [7]. Les transréactions dans les mélanges polyester-polyester dépendent de la miscibilité des constituants mais aussi des conditions de mélange, en particulier la température, le temps de mélange, le rapport de viscosités et la présence de catalyseurs ou d'inhibiteurs [8-11]. Différentes études seront réalisées pour détecter la présence de ces réactions d'échanges et quantifier la modification des propriétés mécaniques et thermomécaniques avec l'ajout d'un polyester dans le PBS. Enfin, l'étude de la dégradation hydrolytique des mélanges permettra de mettre en évidence l'impact de l'ajout d'un second matériau.

II. Mélanges par incorporation de charges

1. Matériaux étudiés et paramètres expérimentaux utilisés

Cette partie s'est portée sur l'incorporation de deux charges différentes qui sont le carbonate de calcium et le talc dans le PBS. Une étude préliminaire, présentée en Annexe 3, a permis de réaliser des tests sur deux carbonates de calcium ainsi que trois talcs différents. Les carbonates de calcium, le Millicarb® et l'Hydrocarb®75T ont été fournis par la société OMYA, et les talcs, le Luzenac A3, le Steamic® OOS F et le Luzenac HAR T84 ont été fournis par la société IMERYS.

A l'issue de cette étude, le carbonate de calcium Hydrocarb 75T a été sélectionné. Il s'agit d'un carbonate de calcium naturel très fin, de grande pureté chimique et de grande blancheur. Il présente un caractère hydrophobe. Son action renforçante est modérée par rapport à celle du talc mais elle permet de conserver un bon allongement à la rupture, même à hauteur de 30% massiques.

La deuxième charge sélectionnée est le talc Luzenac HAR T84. Il permet d'accroître de façon importante le module des polymères mais entraîne une diminution de l'allongement à la rupture. Il présente un caractère hydrophobe ainsi qu'une forme très lamellaire, deux critères qui le rendent intéressant pour la suite de l'étude, visant à limiter la dégradation hydrolytique du PBS. Le caractère

lamellaire du talc peut également permettre de limiter la perméabilité du PBS en augmentant la tortuosité.

Les caractéristiques des deux charges sélectionnées sont présentées dans le Tableau 1. Le diamètre médian des particules est similaire pour les deux charges. Cependant la surface spécifique est 4 fois plus importante pour le talc que pour le carbonate de calcium.

Tableau 1 Caractéristiques des charges utilisées

Nom commercial	Carbonate de calcium	Talc
	Hydrocarb® 75T - OG	Luzenac HAR® T84
Blancheur CIE L*, a*, b*	97,5/0,3/2,2	91,0/-0,2/0,0
Diamètre médian des particules D50 (µm) (Sedigraph)	1,6	2,0
Surface spécifique B.E.T. (m ² /g)	5,5	19,5

Les composites ont été réalisés par incorporation des charges décrites précédemment dans un PBS synthétisé sur le réacteur de polymérisation dans les conditions décrites en Annexe 1, en utilisant 400 ppm de titane comme catalyseur. Les mélanges ont été mis en œuvre, après séchage du PBS et des charges à 80°C sous vide pendant 12h, sur une mini-extrudeuse bi-vis à 160°C pendant 10 minutes sous azote avec une vitesse de rotation de vis de 100 rpm et injectés sur une mini-presse X-Plore. Les taux de charge testés sont 1, 5, 10, 15 et 30% en masse.

2. Impact sur les propriétés thermiques

a. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous air jusqu'à 580°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min. Ces analyses permettent de révéler le profil de dégradation des matériaux mais aussi de déterminer le taux de charge réel présent dans le composite, qui correspond à la masse finale restante, non dégradée.

Le profil des courbes obtenues (Figure 2) montre que la présence et le taux de charge ne modifient pas le profil de dégradation du PBS, quelle que soit la charge.

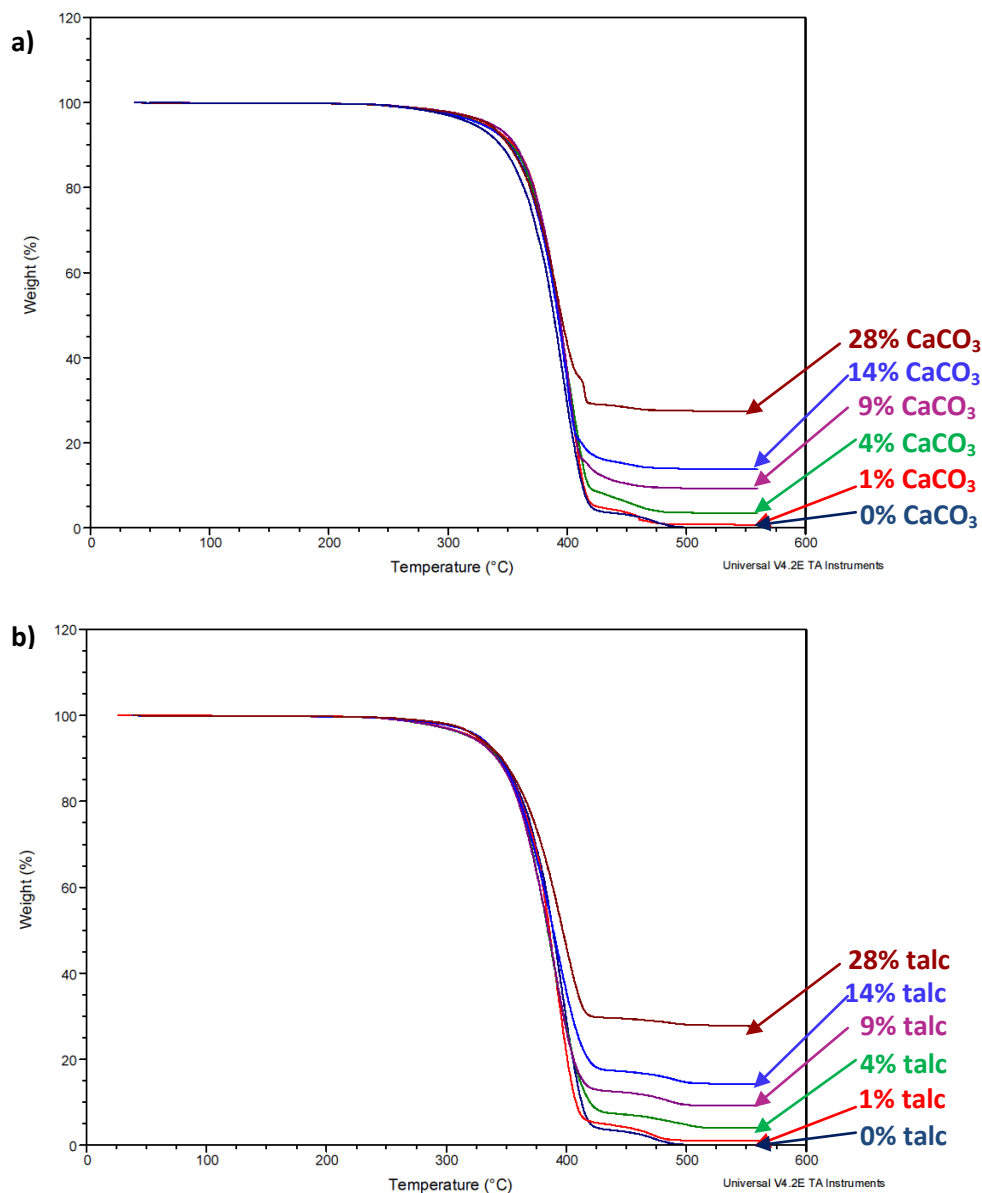


Figure 2 Profil des courbes obtenues en ATG sous air d'un PBS chargé avec a) CaCO_3 et b) talc
(Les pourcentages indiqués sont les pourcentages massiques de charge)

Le Tableau 2 récapitule les taux de charge mesurés par ATG et montre que les deux types de formulations présentent des taux comparables qui permettront une comparaison des propriétés thermiques et mécaniques par la suite.

Tableau 2 Détermination des taux massiques de charges réels des mélanges PBS/CaCO₃ et PBS/talc par ATG

% de charge théorique introduit	% de CaCO ₃ réel	% de Talc réel
1	0,75	1,1
5	3,5	4,0
10	9,3	9,2
15	13,8	14,3
30	27,5	27,7

b. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les propriétés thermiques obtenues en DSC du PBS chargé avec différents taux massiques de carbonate de calcium sont présentées sur la Figure 3 et récapitulées dans le Tableau 3. Les essais ont été réalisés entre -80 et 150°C à une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C/min. La deuxième montée en température et la descente ont été considérées pour évaluer l'impact de la charge sur les propriétés thermiques en effaçant l'historique thermique des échantillons. D'après les résultats obtenus, l'ajout de carbonate de calcium dans le PBS ne modifie pas ses propriétés thermiques et ne joue pas le rôle d'agent nucléant. En effet, le taux de cristallinité ainsi que la température de cristallisation ne sont pas augmentés significativement. Ces observations sont en accord avec celles de Kowalewski et Galeski [12] qui ont démontré sur une étude de polypropylène PP chargé avec du carbonate que cette charge était un faible agent de nucléation, n'ayant pas d'effet significatif sur la cinétique de croissance des sphérolites.

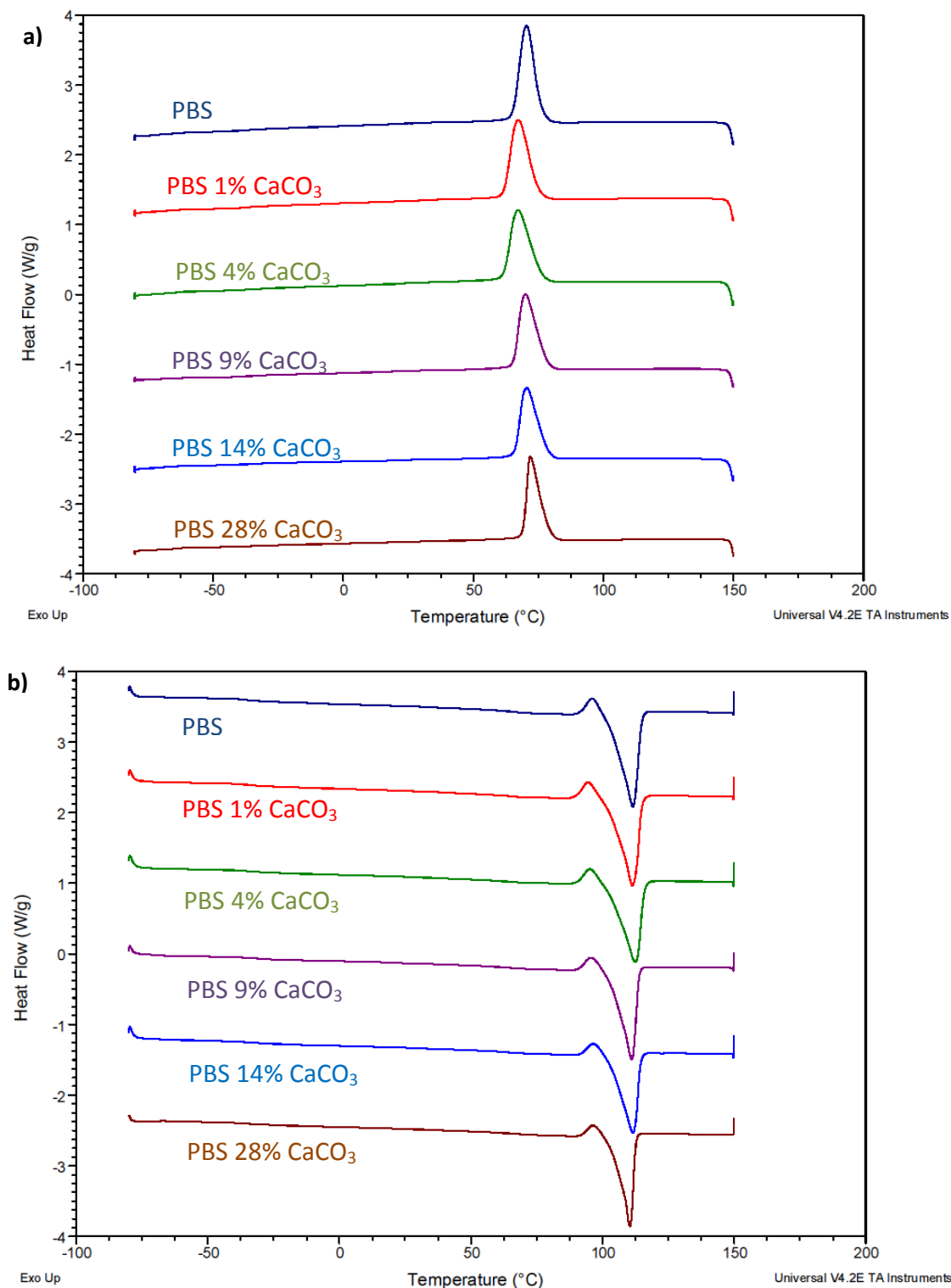


Figure 3 Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/ CaCO_3 au cours de a) la descente en température et b) la seconde montée en température

Les taux de cristallinité sont calculés à partir des enthalpies de fusion et de cristallisation, en prenant en compte le taux de charge réel présent dans les matériaux, à l'aide de la formule suivante :

$$X_c = \left(\frac{1}{1 - \omega} \right) \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_0}}$$

Avec ω la fraction massique réelle en charge dans le matériau, $\Delta H_{f_0} = 210$ J/g [13], et ΔH_f est l'enthalpie de fusion en J par g de matériau (polymère + charge).

Tableau 3 Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/CaCO₃

	Fraction massique réelle en CaCO ₃ (%)	Descente			2 ^{ème} montée			
		Tc (°C)	ΔH_c^a (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f^a (J/g)	Xc (%)
PBS	0	70	61	29	-35	112	60	28
PBS 1%CaCO ₃	0,75	67	58	28	-34	111	57	28
PBS 5%CaCO ₃	3,5	67	57	28	-34	112	56	27
PBS 10%CaCO ₃	9,3	70	52	27	-36	111	54	28
PBS 15%CaCO ₃	13,8	70	49	27	-34	112	47	26
PBS 30%CaCO ₃	27,5	72	45	30	-36	110	45	30

^a ΔH_f et ΔH_c sont exprimés en J par g de matériau (polymère + charge)

Concernant les résultats obtenus pour les PBS chargés avec du talc (Figure 4 et Tableau 4), des différences notables apparaissent. En effet, les taux de cristallinité calculés lors de la deuxième montée en température et de la descente sont plus importants que celui d'un PBS non chargé, passant de 28 à 32% et de 29 à 34% respectivement pour un PBS non chargé et un PBS avec 30% de talc. L'allure du pic de fusion change notablement lorsque la quantité de talc augmente. Ce serait un point intéressant à élucider. Aussi, les températures et vitesses de cristallisation sont augmentées avec l'ajout de talc, avec une température de cristallisation passant de 70 à 83°C entre une PBS non chargé et un PBS avec 30% de talc, confirmant l'effet nucléant de cette charge. De nombreuses études de la littérature mettent en évidence le caractère nucléant du talc mais principalement dans le PP [1, 2]. L'introduction de talc dans les thermoplastiques permet à la fois d'augmenter le taux de cristallinité et la température de cristallisation.

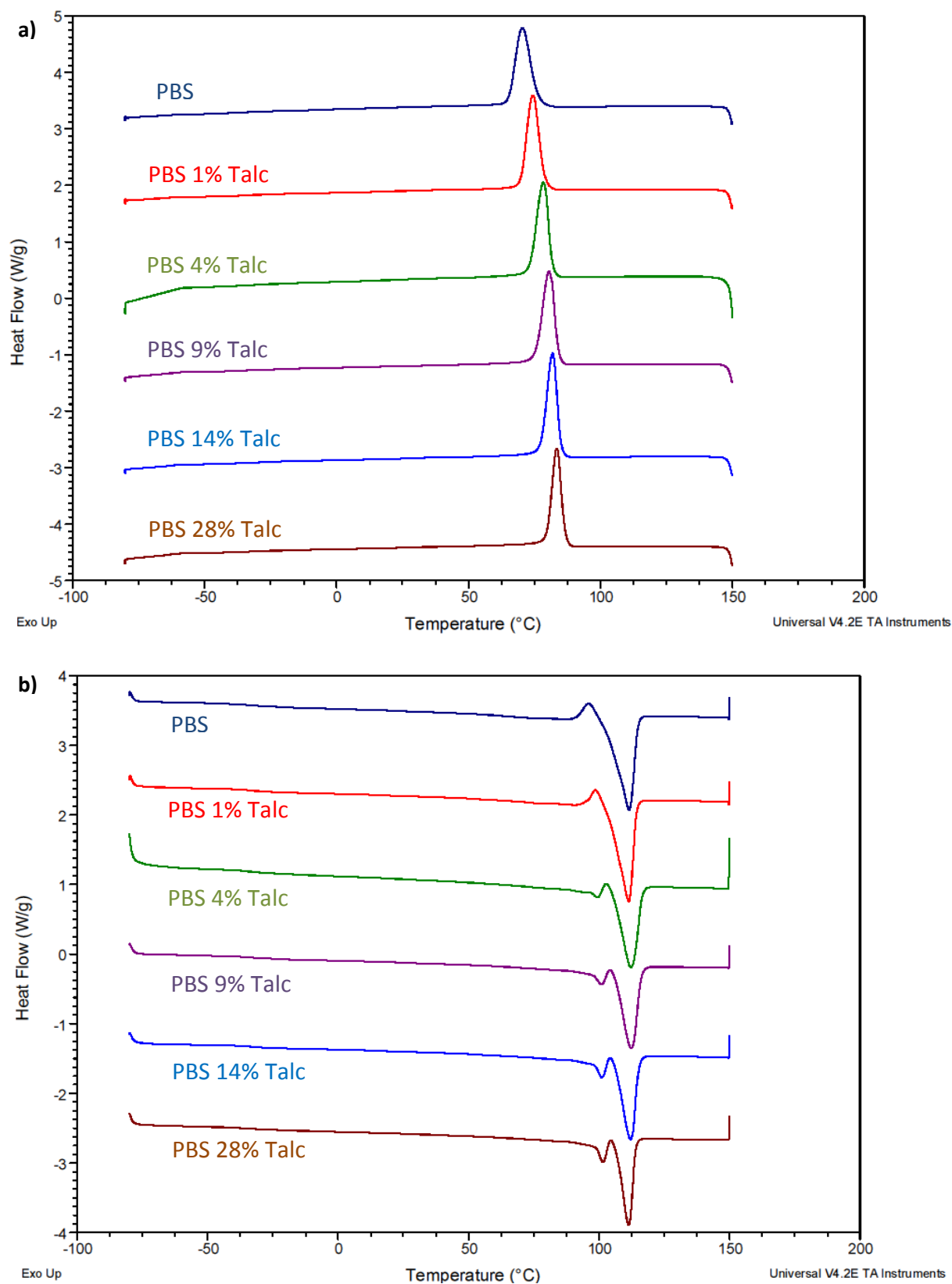


Figure 4 Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/Talc au cours de a) la seconde montée en température et b) la descente en température

Tableau 4 Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/Talc

	Fraction massique réelle en talc (%)	Descente			2 ^{ème} montée			
		Tc (°C)	ΔH_c^a (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f^a (J/g)	Xc (%)
PBS	0	70	61	29	-35	112	60	28
PBS 1%Talc	1,1	74	60	29	-35	111	60	29
PBS 5%Talc	4,0	78	59	29	-34	112	56	28
PBS 10%Talc	9,2	81	60	31	-35	112	61	32
PBS 15%Talc	14,3	82	57	32	-35	112	57	32
PBS 30%Talc	27,7	83	51	34	-35	111	49	32

^a ΔH_f et ΔH_c sont exprimés en J par g de matériau (polymère + charge)

Les analyses thermiques ont permis de mettre en évidence les différences induites par l'incorporation de carbonate de calcium ou de talc dans le PBS. Le carbonate de calcium présente une influence négligeable sur la cristallisation du PBS, contrairement au talc qui est un bon agent de nucléation. Ces résultats sont en accord avec ceux de McGenity *et al.* [1], qui avaient également comparé les effets du carbonate et du talc dans une matrice PP en parvenant aux mêmes conclusions.

3. Morphologie des mélanges avec charges

La morphologie des mélanges a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de caractériser la dispersion des charges dans le PBS. La Figure 5 montre la morphologie obtenue avec le carbonate de calcium. On observe une bonne répartition des charges jusqu'à 10%, il n'y a pas de formation de vides entre les particules et la matrice, ni de formation d'agglomérats. A partir de 15%, quelques agglomérats apparaissent comme l'ont également observé Fuad *et al.* [14] sur du PP, probablement lié à la diminution de la distance entre les particules à de fortes concentrations en charges. On distingue également une assez bonne cohésion entre la charge et la matrice PBS, celui-ci enrobe bien les particules de carbonate de calcium et il n'y a pas d'arrachement de particules visibles avec la fracture à froid nécessaire à la préparation des échantillons, sauf sur le cliché présentant le composite à 30% de carbonate de calcium, où des creux apparaissent suite à l'arrachement de particules de carbonate.

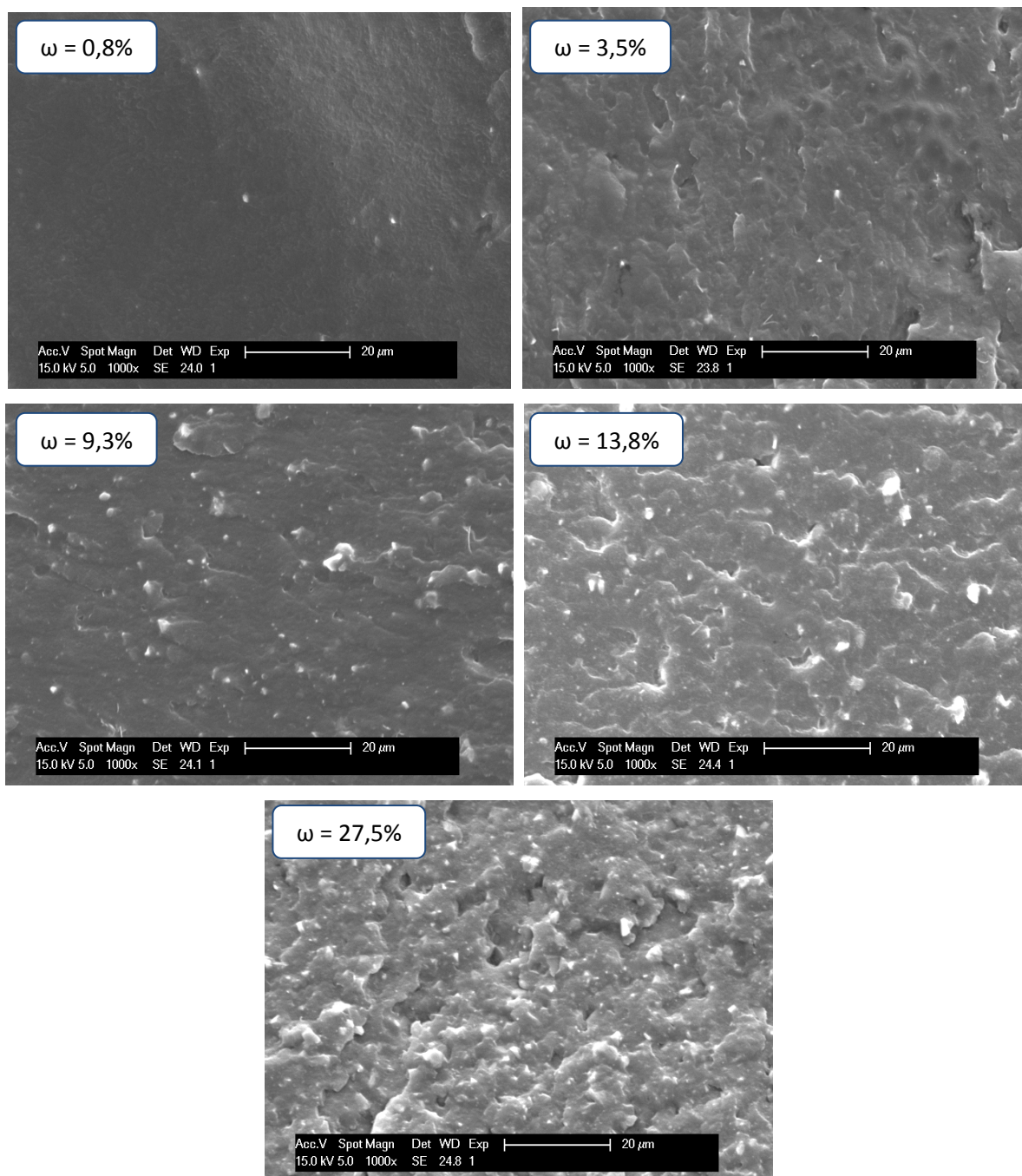


Figure 5 Observations MEB des mélanges PBS/CaCO₃ – ω représente le taux massique de CaCO₃

La Figure 6 présente les morphologies obtenues en présence de talc dans le PBS. On constate également une bonne répartition des charges jusqu'à 10% puis le talc a tendance à s'agglomérer dans le PBS, de manière plus importante que dans le cas du carbonate de calcium. En plus d'une diminution de la distance entre les particules à haute concentration en talc, les interactions talc-talc sont probablement plus fortes que les interactions talc-matrice, conduisant à des agglomérats importants [3]. La cohésion entre les charges et la matrice semble moins bonne qu'avec le carbonate

de calcium. Même si la présence de vides n'est pas observée entre les particules de talc et la matrice PBS, la surface des particules apparaît nette, sans résidu de matrice, traduisant une adhésion moyenne entre le talc et le PBS [4]. Les images permettent également de mettre en évidence la forme lamellaire des particules de talc et leur orientation dans le sens de l'injection.

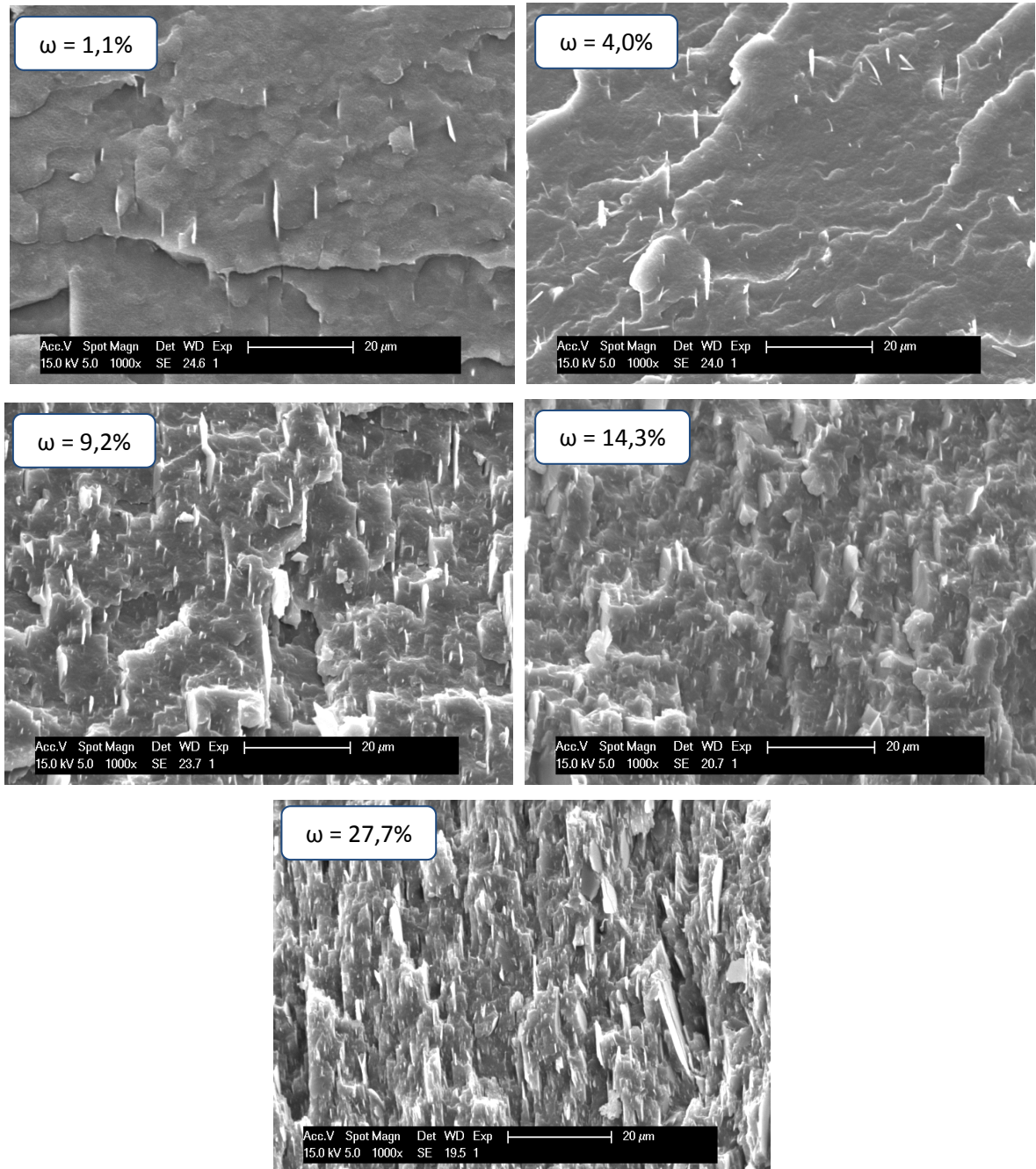


Figure 6 Observations MEB des mélanges PBS/Talc – ω représente le taux massique de talc

4. Propriétés mécaniques en traction

L'impact de l'introduction de charges a été étudié aux grandes déformations à l'aide des propriétés mécaniques en traction. Un récapitulatif des valeurs obtenues a été tracé sur la Figure 7 pour pouvoir comparer les effets des deux charges.

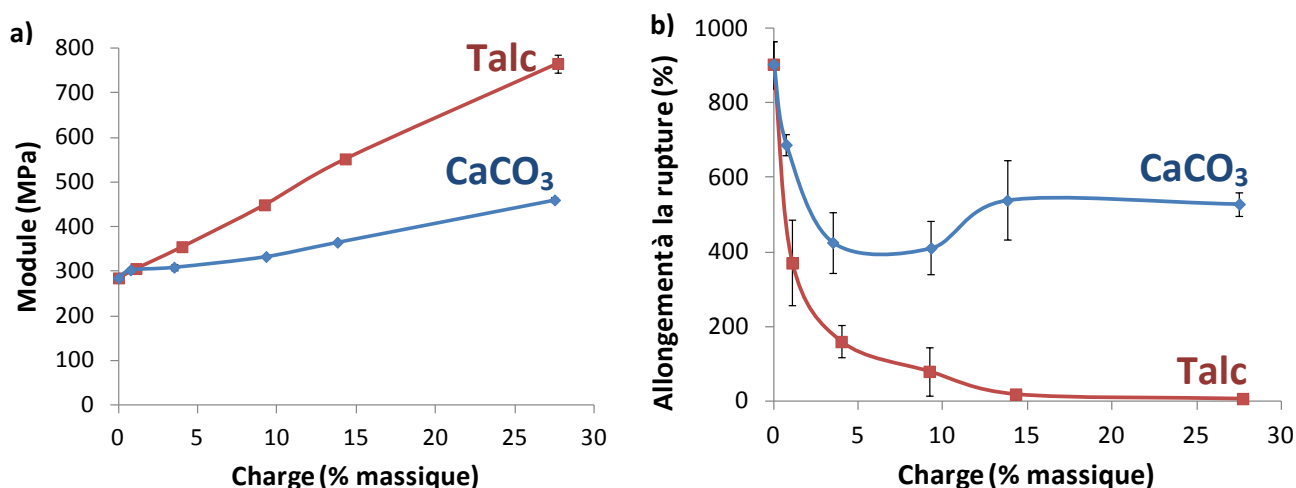


Figure 7 Evolution des propriétés mécaniques des mélanges PBS/charges en fonction du taux de charge introduit (a) Module d'Young et (b) Allongement à la rupture à température ambiante

Tableau 5 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/CaCO₃ et PBS/talc

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	285	30	50	900
PBS 1% CaCO ₃	300	28	41	690
PBS 4% CaCO ₃	310	29	32	430
PBS 9% CaCO ₃	330	28	31	410
PBS 14% CaCO ₃	370	28	35	540
PBS 28% CaCO ₃	460	24	31	530
PBS 1% Talc	310	32	32	370
PBS 4% Talc	360	33	26	160
PBS 9% Talc	450	35	26	80
PBS 14% Talc	550	36	35	20
PBS 28% Talc	770	33	32	7

Les résultats montrent des effets très différents par l'utilisation de carbonate de calcium ou de talc. Quelle que soit la charge utilisée, le module d'Young mesuré en traction augmente linéairement avec la proportion de charge introduite dans le matériau. Dans le cas du carbonate, l'impact sur le module d'Young est modéré, il est néanmoins augmenté de 50% lorsque 30% de charge sont ajoutés, passant

de 300 à 450 MPa. Cependant, même si le module est faiblement influencé par le carbonate, un avantage important est la conservation d'un bon allongement à la rupture entre 400 et 600% quelque soit le taux de charge utilisé jusqu'à 30%. Dans le cas du talc, l'impact sur le module d'Young est très important. En effet, celui-ci est augmenté de 50% puis 90% et 165% lors de l'utilisation de 10%, 15% et 30% de talc respectivement, permettant d'atteindre un module d'Young de 780 MPa à 30% de talc. L'action renforçante du talc est en majorité attribuée au grand facteur de forme des particules. L'augmentation de module observée avec l'ajout de 10% de talc équivaut à celle observée avec 30% de carbonate de calcium. Cependant, l'allongement à la rupture est significativement diminué avec l'ajout de talc. Dès l'ajout de 10%, l'allongement à la rupture, qui reste convenable en moyenne (80%), possède un écart-type très important indiquant que les essais ne sont pas répétables, c'est-à-dire que certaines éprouvettes présentent un seuil de ductilité traduisant l'écoulement plastique après striction du matériau alors que d'autres cassent très rapidement avant d'atteindre ce seuil ; l'allongement à la rupture s'étale entre 30 et 150%. Il est important de noter la diminution significative de la contrainte au seuil par l'ajout du carbonate de calcium, alors que le talc a un effet positif.

L'action très renforçante du talc a été observée par de nombreux auteurs dans les thermoplastiques [2-5, 15] alors que d'autres ont montré que le carbonate avait peu d'influence sur les propriétés mécaniques [1, 14]. Une comparaison entre les effets du talc et du carbonate de calcium menée par McGenity *et al.* a conduit aux mêmes conclusions que notre étude [1]. Ces conclusions montrent que le facteur de forme est un paramètre influençant significativement les propriétés mécaniques puisque plus il va être élevé, et plus la rigidité augmente. La dispersion des particules dans la matrice polymère joue également un rôle important, une mauvaise dispersion diminuant l'allongement à la rupture du matériau.

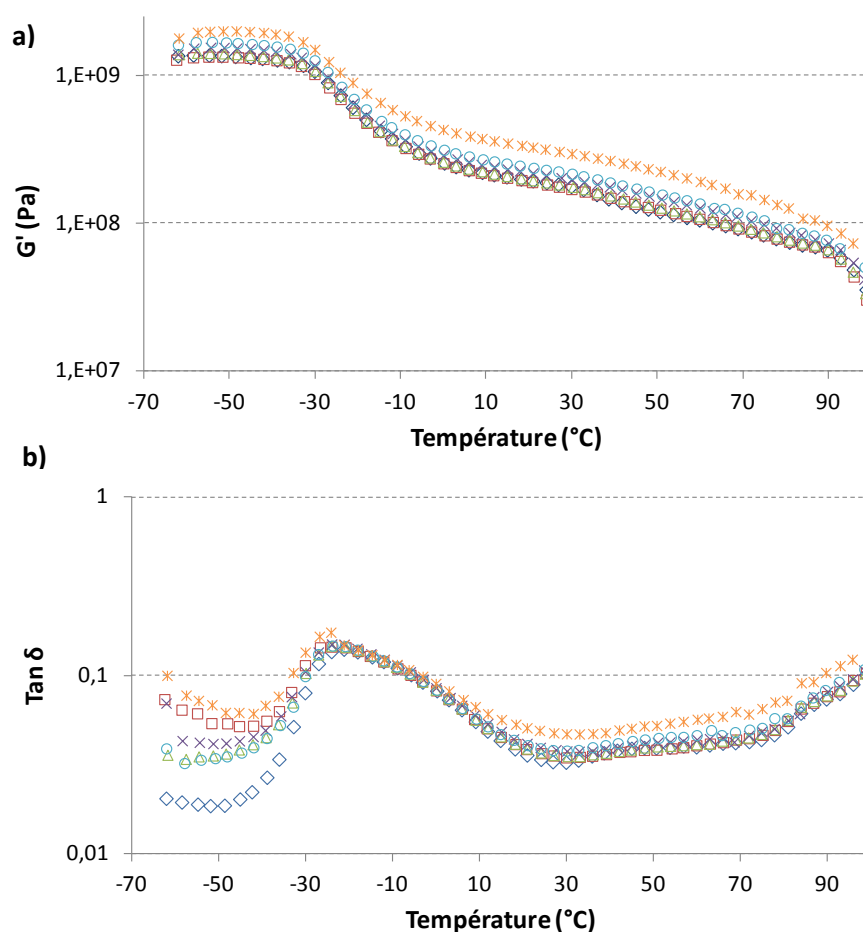
5. Propriétés thermomécaniques

Les analyses mécaniques dynamiques DMA des mélanges avec le carbonate de calcium et le talc sont présentées sur la Figure 8 et la Figure 9 respectivement.

Dans le cas du carbonate, seul le composite contenant 30% de charge voit son module G' augmenter significativement sur la plage de température étudiée, de -80 à 100°C. Concernant les composites à base de talc, une augmentation significative du module est observée dès 10% de charge sur toute cette plage de température.

L'augmentation de module apportée par le talc est plus importante au dessus de la T_g , quelque soit le taux employé. Ce phénomène a également été observé par Sinha Ray *et al.* dans le cas de nanocomposites à base de PLA et de silicate [16-18]. Les auteurs ont expliqué que ce comportement était régi par le renforcement mécanique des particules et la meilleure dispersion à haute température. Au-dessus de la T_g , le matériau devient plus souple et l'effet renforçant des charges devient dominant, conduisant à une amélioration importante du module.

Il n'y a pas de changements observés sur l'allure des courbes de tangente δ , les températures de relaxation mécanique sont identiques quels que soient la charge et le taux introduits dans le PBS. Les interactions aux interfaces charges – milieu polymère n'ont donc pas d'influence sur la relaxation T_α du PBS.



◇ PBS □ PBS 1% CaCO₃ △ PBS 5% CaCO₃ × PBS 10% CaCO₃ ○ PBS 15% CaCO₃ ✱ PBS 30% CaCO₃

Figure 8 Analyse DMA à 1 Hz des mélanges PBS/CaCO₃ a) module élastique G' b) tangente delta

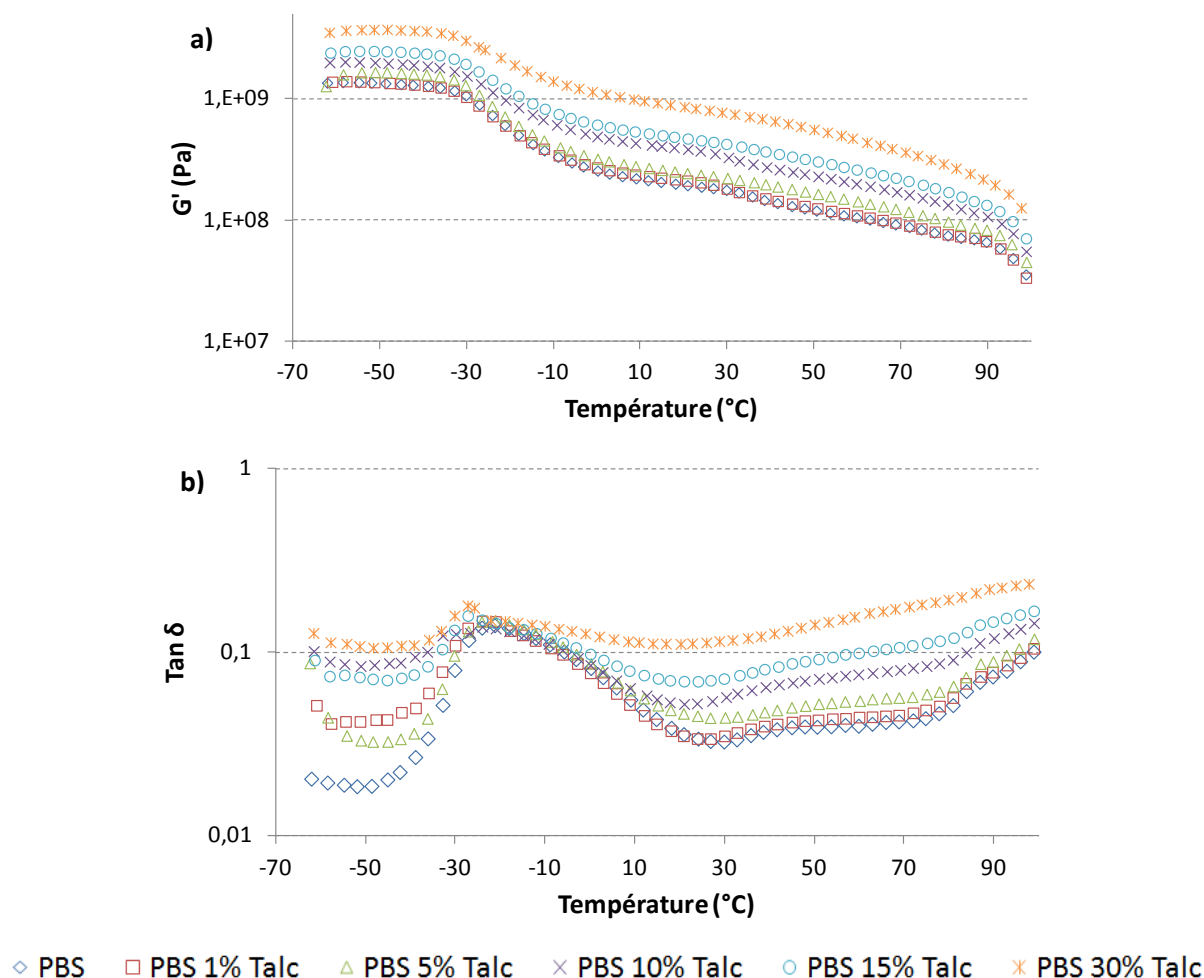


Figure 9 Analyse DMA à 1 Hz des mélanges PBS/Talc a) module élastique G' b) tangente delta

6. Dégradation hydrolytique

L'étude de la dégradation hydrolytique des PBS chargés a été réalisée sur des granulés stockés à 40°C/100% HR. Elle a été évaluée par le suivi de l'évolution de la viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement. Sur le graphe, la variation de viscosité réduite est également présentée : $\Delta\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{red},t} - \eta_{\text{red},t_0}$. Les résultats obtenus montrent que l'hydrolyse du PBS est significativement ralentie dans le cas du carbonate de calcium (Figure 10), quel que soit le taux introduit. En effet, les ions carbonates interagissent avec les fonctions carboxyle initiales du PBS ainsi que celles formées au cours de la dégradation hydrolytique [19, 20], limitant ainsi l'action auto-catalytique des fins de chaînes acide sur la dégradation. La diminution de la masse molaire du PBS en présence de carbonate de calcium observée après 90 jours de vieillissement équivaut à celle observée pour le PBS au bout

de 30 jours, la dégradation hydrolytique est alors 3 fois moins rapide en présence de carbonate de calcium, et cela dès 1% de charge.

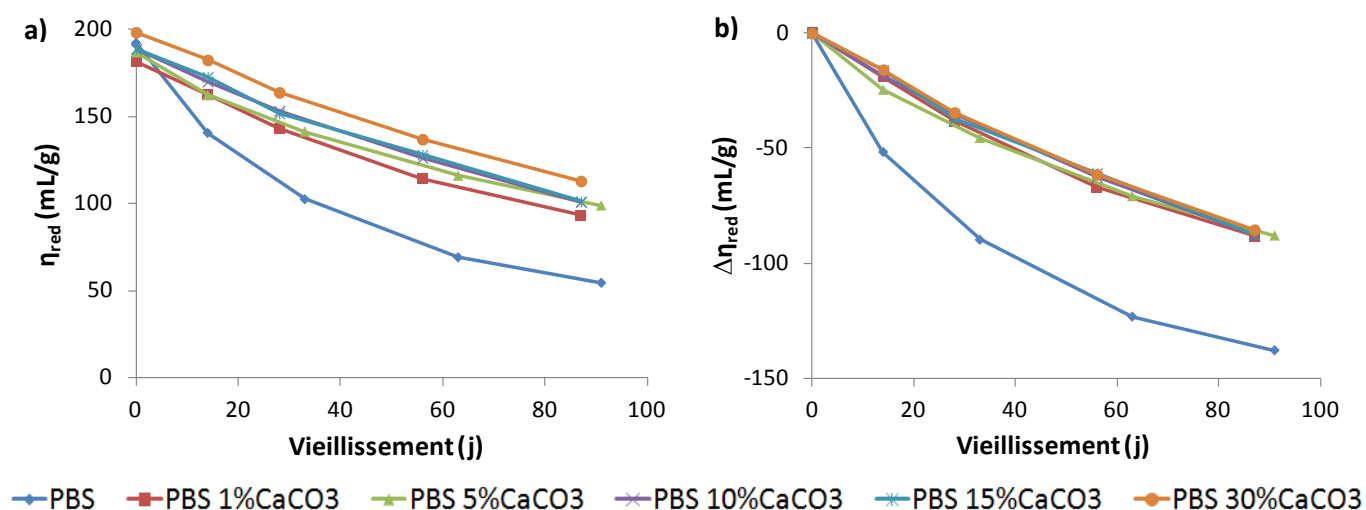


Figure 10 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/CaCO₃ à 40°C, 100% HR

Dans le cas des composites à base de talc, une amélioration significative de la stabilité face à l'hydrolyse est également observée. La diminution de la masse molaire du PBS en présence de 30% de talc observée après 90 jours de vieillissement équivaut à celle observée pour le PBS au bout de 30 jours, la dégradation hydrolytique est donc aussi 3 fois moins rapide en présence de 30% de talc. Contrairement au carbonate, la vitesse de dégradation dépend de la proportion de charge, même si 1% apporte déjà une amélioration conséquente. Plus le taux de talc est important dans le composite, et plus l'hydrolyse est limitée. Cette observation peut être liée au taux de cristallinité plus élevé (celui-ci passe de 28 à 32% avec l'ajout de 30% de talc) qui limiterait l'hydrolyse, qui a principalement lieu dans les zones amorphes du PBS, mais cet effet est sans doute limité car la cristallinité évolue de quelques pourcents seulement. On peut plutôt imaginer un effet barrière important du talc, principalement dû à sa forme lamellaire. En effet, les particules de talc imperméables à l'eau qui sont dispersées dans la matrice polymère augmentent la longueur du chemin de diffusion de l'eau en forçant celle-ci à emprunter un chemin tortueux [17, 21, 22]. Les propriétés barrières des composites dépendent de la taille des particules et seront d'autant meilleures que le facteur de forme de la particule est grand [22].

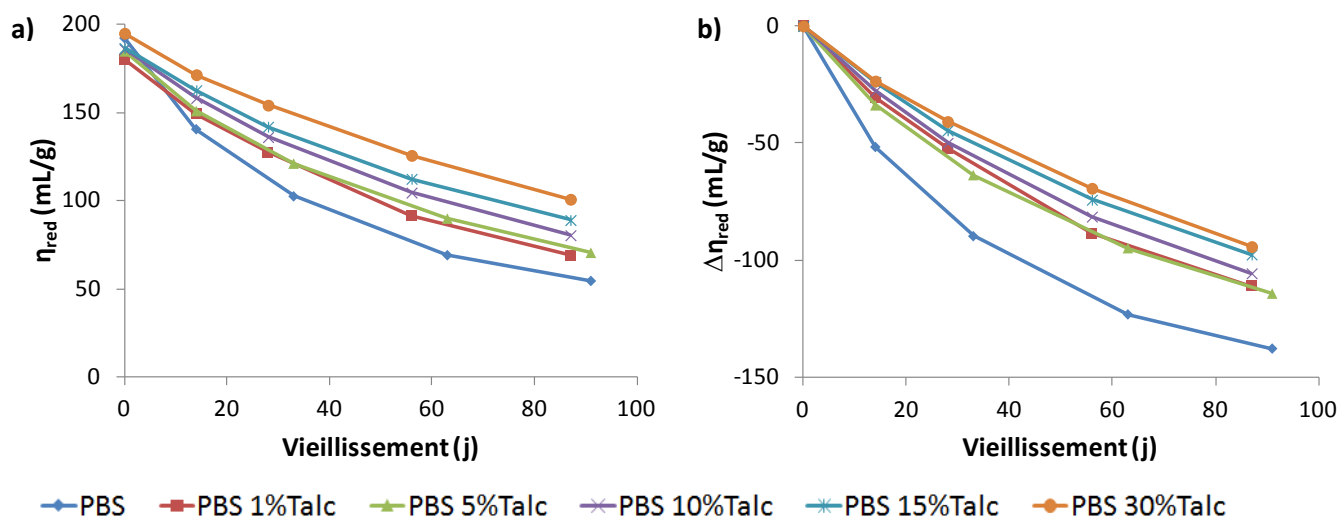


Figure 11 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/Talc à 40°C, 100% HR

7. Conclusion sur les mélanges PBS/CaCO₃ et PBS/talc

Cette étude sur les composites PBS/carbonate de calcium et PBS/talc a permis de mettre en évidence l'influence de la nature de la charge utilisée sur les différentes propriétés des composites. Le grand facteur de forme des particules de talc lui permet de jouer le rôle d'agent nucléant mais également d'augmenter le module du composite de manière très importante. Cependant, cette augmentation de rigidité est accompagnée d'une perte importante de la ductilité du matériau. Pour pouvoir conserver un bon allongement à la rupture tout en augmentant le module plus modérément, le carbonate de calcium peut être utilisé à hauteur de 30%. Celui-ci a également un impact très intéressant sur la dégradation hydrolytique puisqu'il permet de la limiter significativement, par interactions avec les fonctions acide carboxylique du PBS à partir d'un pourcentage aussi faible que 1% massique de CaCO₃.

III. Mélanges de polyesters

1. Matériaux utilisés

Les polyesters sélectionnés pour cette étude ont été choisis pour leurs propriétés de rigidité mais aussi pour leur caractère 100% biosourcé, comme c'est le cas du poly(acide lactique) ou PLA, ou potentiellement partiellement biosourcé, dans le cas du poly(butylène téréphtalate) ou PBT. La Figure 12 présente la structure chimique de ces deux polyesters.

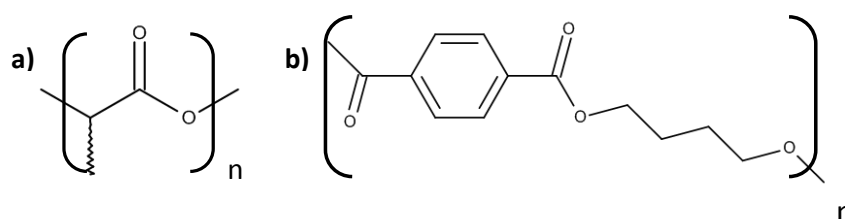


Figure 12 Structure chimique a) du PLA et b) du PBT

Le PLA est un polyester largement étudié et utilisé pour sa rigidité. En effet, il présente un module d'Young très important mais son caractère cassant peut parfois être un frein à son utilisation. Le PBT possède un module d'Young important et possède également l'avantage d'être ductile à température ambiante avec un allongement à la rupture proche de celui du PBS.

Tableau 6 Polyesters utilisés et propriétés physiques et mécaniques données dans les fiches techniques

Polyester	Fournisseur	Référence	Grade	Tg (°C)	Tf (°C)	MFI ^b (g/10 min)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	Mitsubishi	AZ91T	Injection	-32	110	/	550	450
PBS	Ire Chemical	Enpol 4560J	Injection	-36	115	25	600	>200
PLA	Natureworks	Ingeo 3251D ^a	Injection	55-60	155-170	35	3720	3,5
PBT	RTP	1000 Natural	Injection	60	225	/	2760	>10

^a Ratio L/D = 98,4/1,6

^b 2,160g, 190°C

2. Mise en œuvre à l'échelle du laboratoire

a. Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés

Les essais à l'échelle du laboratoire ont été réalisés sur une mini-extrudeuse puis injectés à l'aide d'une mini-presse DSM X-Plore (Annexe 1). Les mélanges étudiés et les paramètres expérimentaux

utilisés pour les mettre en œuvre sont répertoriés dans le Tableau 7. Le PBS utilisé pour cette étude est le PBS Mitsubishi AZ91T.

Tableau 7 Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés

Proportions et dénomination du mélange ¹	Température d'extrusion (°C)	Vitesse de vis (rpm)
PBS/PLA 75/25	180	100
PBS/PLA 50/50	180	100
PBS/PBT 75/25	250	100
PBS/PBT 50/50	250	100
PBS/PBT 75/25 1% Joncryl ²	250	100
PBS/PBT 50/50 1% Joncryl ²	250	100

¹ Les proportions des polymères sont indiquées en pourcentages massiques relatifs

² Le Joncryl utilisé est le Joncryl ADR 4368 (BASF)

Les températures de mise en œuvre ont été sélectionnées de façon à se situer au dessus des températures de fusion du PLA et du PBT et en se plaçant aux températures utilisées habituellement dans la littérature.

b. Influence du temps de mélange

Les mécanismes de réactions d'échange qui ont lieu dans les mélanges de polyesters au cours de la mise en œuvre impliquent des réactions d'acidolyse, d'alcoolyse et de transestérification directe. Ces réactions, dans un mélange de polyesters semi-cristallins, peuvent grandement modifier la cristallisation et la fusion de ses constituants. Celles-ci vont en effet diminuer la capacité des composants à cristalliser en réduisant la longueur de leurs séquences dans le copolymère formé [23-28]. L'analyse DSC est un outil largement utilisé dans la caractérisation de ces réactions d'échanges dans un mélange de polymères [23-31]. Andresen *et al.* [28] ont étudié la transestérification et la cristallisation de mélanges de poly(éthylène téréphtalate) (PET) et de poly(éthylène 2,6-naphtalénate) (PEN). Le processus de transestérification entre les deux polymères se traduit par des changements au niveau des températures caractéristiques et une diminution des enthalpies de cristallisation et de fusion avec l'augmentation du temps de recuit, conduisant à un copolymère statistique. Ces réactions d'échanges dépendent du degré de compatibilité des composants du mélange [32] mais aussi de paramètres extérieurs tels que la température de mélange ou la présence de catalyseur dans le milieu [26].

Des analyses DSC ont été réalisées sur les mélanges PBS/PLA et PBS/PBT mis en œuvre à 180°C et 250°C respectivement, en étudiant deux temps de mélange différents, 5 et 105 minutes. La première montée en température a été étudiée afin de refléter l'état du mélange directement en sortie d'extrudeuse et pouvoir mettre en corrélation les résultats avec la morphologie de chaque mélange étudiée par la suite.

Les thermogrammes obtenus dans le cas des mélanges PBS/PLA dans les proportions de mélanges 75/25 et 50/50 sont présentés sur les Figure 13 a) et b) respectivement. Quelle que soit la proportion de PLA dans le mélange, les températures de fusion et les taux de cristallinité ne sont pas modifiés entre les temps de mélange à 5 et 105 minutes (cf. Tableau 8). Ces observations montrent qu'il n'y a pas eu ou très peu de réactions de transestérification entre le PBS et le PLA. La température de 180°C n'est probablement pas suffisante pour induire des réactions d'échange en quantité significative. Les taux de cristallinité du PBS et du PLA présentés dans le Tableau 8 sont sous-évalués et sur-évalués respectivement car la cristallisation froide du PLA qui a lieu en même temps que la cristallisation froide du PBS est prise en compte dans le calcul du PBS (on ne peut pas distinguer ces phénomènes sur une analyse DSC classique).

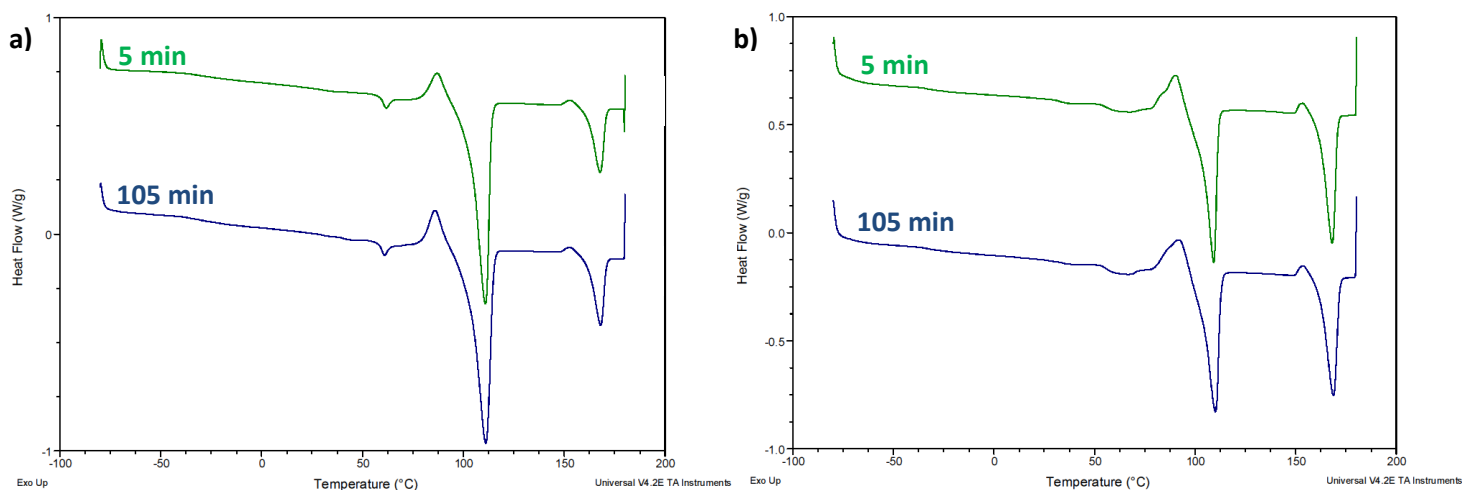


Figure 13 Analyses DSC des mélanges PBS/PLA en proportions a) 75/25 et b) 50/50 après extrusion à 180°C pendant 5 et 105 minutes (1^{ère} montée en température)

Tableau 8 Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/PLA – 1^{ère} montée en température

Mélange	Temps de réaction (min)	T _g PBS (°C)	T _f PBS (°C)	ΔH _f PBS (J/g)	X _c PBS (%)	T _g PLA (°C)	T _f PLA (°C)	ΔH _f PLA (J/g)	X _c PLA (%)
PBS/PLA	5	-34	111	38	24	60	168	10	43
75/25	105	-30	111	39	25	60	168	10	43
PBS/PLA	5	-34	109	20	19	56	168	20	43
50/50	105	-33	110	19	18	56	169	20	43

Les taux de cristallinité sont faussés car la cristallisation froide des deux polymères intervient à la même température, rendant difficile le calcul de χ_c .

La Figure 14 montre l'évolution des comportements des mélanges PBS/PBT 75/25 (Figure 14 a)) et 50/50 (Figure 14 b)) aux deux temps de mélange de 5 minutes et 105 min. Dans les proportions 75/25, une diminution des températures de fusion des deux constituants du mélange est observée, passant de 111 à 107°C pour le PBS et de 223 à 218°C pour le PBT, ainsi qu'une diminution du taux de cristallinité, de 29 à 24% pour le PBS et de 37 à 26% pour le PBT. Des réactions de transestérifications ont donc eu lieu conduisant à des chaînes à blocs sans aller jusqu'à l'obtention d'un copolymère statistique. Le pic de fusion du PBT présente deux températures de fusion sur le thermogramme après 105 min de mélange, traduisant le fait que le PBS a pénétré dans les régions de PBT et conduit à des cristaux moins parfaits [33]. La perte de cristallinité dans ce mélange est plus importante pour le PBT que pour le PBS. Les modifications observées dans le cas des mélanges PBS/PBT en proportions 50/50 sont quant à elles plus importantes. En effet, les températures de fusion des deux constituants du mélange sont significativement abaissées, passant de 109 à 91°C pour le PBS et de 223 à 211°C pour le PBT. Le taux de cristallinité du PBS est diminué de 35 à 11%. Cependant, le taux de cristallinité du PBT n'est pas modifié significativement, restant à environ 30%. De telles observations ont également été constatées par Park *et al.* [33] au cours de l'étude de copolymères à blocs PBS/PBT. Ces auteurs ont montré par analyse DSC et diffraction des rayons X que, dans le cas d'un copolymère à blocs riche en PBS, l'intensité du pic correspondant au PBS ne diminue que légèrement avec l'augmentation du temps de mélange, alors que dans le cas d'un copolymère à blocs riche en PBT, seul le pic de PBT persiste et celui du PBS disparaît.

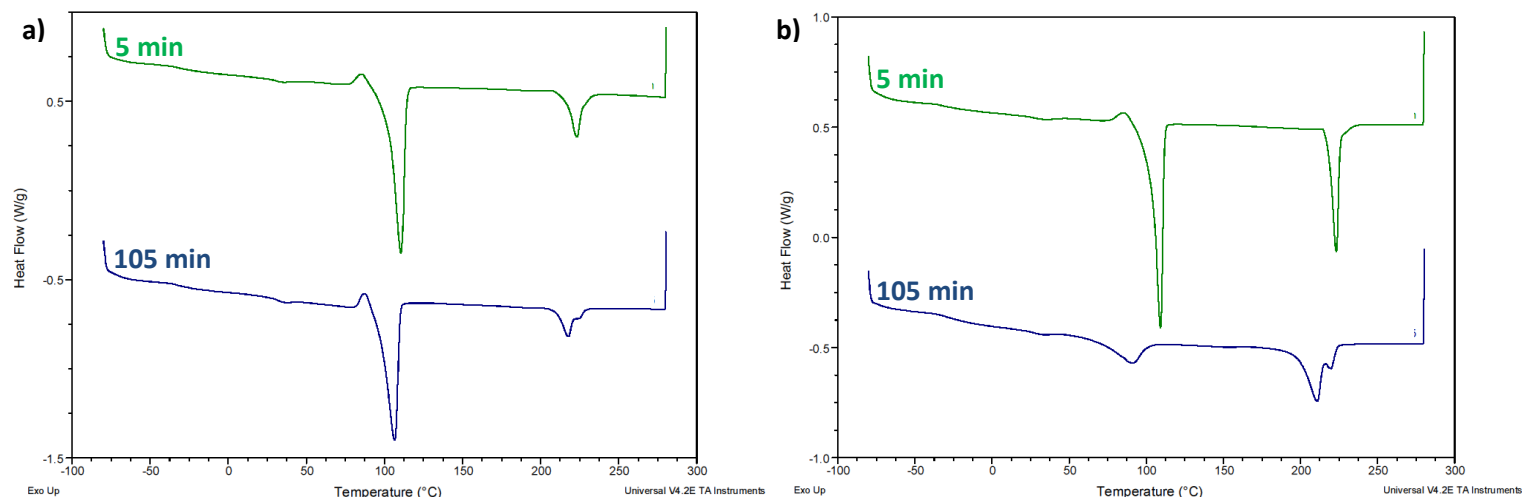


Figure 14 Analyses DSC des mélanges PBS/PBT en proportions a) 75/25 et b) 50/50 50 après extrusion à 250°C pendant 5 et 105 minutes (1^{ère} montée en température)

Tableau 9 Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/PBT – 1^{ère} montée en température

Mélange	Temps de réaction (min)	T_g PBS (°C)	T_f PBS (°C)	ΔH_f PBS (J/g)	X_c PBS (%)	T_g PBT (°C)	T_f PBT (°C)	ΔH_f PBT (J/g)	X_c PBT (%)
PBS/PBT 75/25	5	-32	111	46	29	/	223	13	37
	105	-34	107	38	24	/	218	9	26
PBS/PBT 50/50	5	-32	109	37	35	/	223	20	29
	105	-30	91	12	11	/	211	22	32

c. Analyse morphologique

Des observations microscopiques ont été réalisées afin de confirmer les conclusions des analyses thermiques. En effet, la morphologie peut révéler l'existence de réactions d'échange qui se traduit par un affinement de la structure. Les photos obtenues dans le cas des mélanges PBS/PLA sont présentées sur la Figure 15. Quels que soient les mélanges observés, le temps de mélange entre 5 et 105 minutes à 180°C ne modifie pas la morphologie, indiquant le peu de réactions de transestérification. En effet, dans le cas des mélanges 75/25 pour lesquels le PLA a pu être extrait au THF, aucune diminution de taille des nodules de PLA n'est constatée, allant de 300 nm à 3 µm environ. On observe même plutôt une légère augmentation de taille sur les photos présentées. Il n'a pas été possible d'extraire le PLA au THF dans les mélanges 50/50 à cause d'un délitement des échantillons, qui indique soit que le PLA est en matrice dans le mélange, soit la présence d'une morphologie co-continue. La morphologie est donc plus difficile à distinguer sur la Figure 15 2a). Elle semble assez complexe, avec l'aspect d'une morphologie proche de la co-continuité avec également

la présence de nodules de PLA, de taille allant de 800 nm à 2,5 μm environ. L'observation de ces morphologies grossières et qui changent peu dans le temps confirme que le PBS et le PLA transr agissent peu à 180 C.

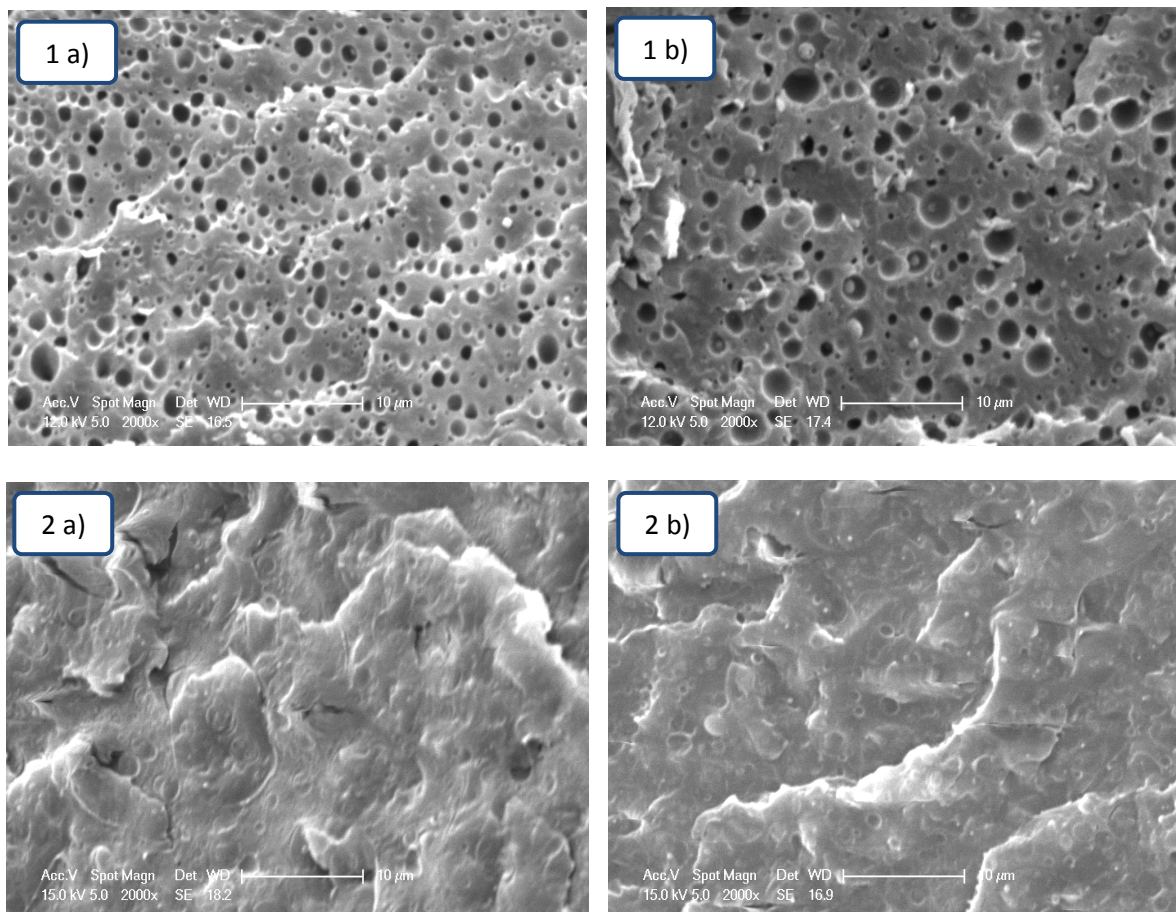


Figure 15 Observations MEB des mélanges PBS/PLA dans les proportions 75/25 après 1 a) 5 min de réaction et 1 b) 1h45 de réaction ; et des mélanges PBS/PLA dans les proportions 50/50 après 2 a) 5 min de réaction et 2 b) 105 min de réaction à 180 C

La Figure 16 montre les clichés obtenus dans le cas des mélanges PBS/PBT en proportions 75/25 et 50/50. Dans le cas des mélanges 75/25, des nodules de PBT sont observés en dispersion dans le PBS. La photo représentant un temps de mélange de 5 minutes (cf. 1a)) montre des nodules compris entre 600 nm et 2,5 μm , alors que ceux observés au bout de 105 minutes de mélange ont une taille beaucoup plus fine et plus uniforme comprise entre 500 nm et 1 μm . Ces résultats sont en accord avec les analyses DSC, traduisant des réactions de transest rifications entre le PBS et le PBT qui ont conduit à une compatibilisation du mélange. En effet, les réactions de transestérification réduisent la tension interfaciale   l tat fondu et conduisent à une plus fine dispersion du PBT dans le PBS [34]. Des essais de dissolution dans le chloroforme ont été envisagés pour les mélanges 50/50 afin d'extraire le PBS si celui-ci représentait la phase dispersée. Ces essais ont conduit à un délitement

des échantillons dans le chloroforme, traduisant la présence du PBS en matrice. En effet, des nodules de PBT sont observés dans le cas des mélanges 50/50 au bout de 5 minutes de réaction, d'une taille comprise entre 1 et 2,5 μm . L'observation du mélange après 105 minutes de réaction ne révèle pas la présence de nodules, ce qui indique un mélange bien compatibilisé suite à de nombreuses réactions de transestérification, comme le montrait l'analyse DSC.

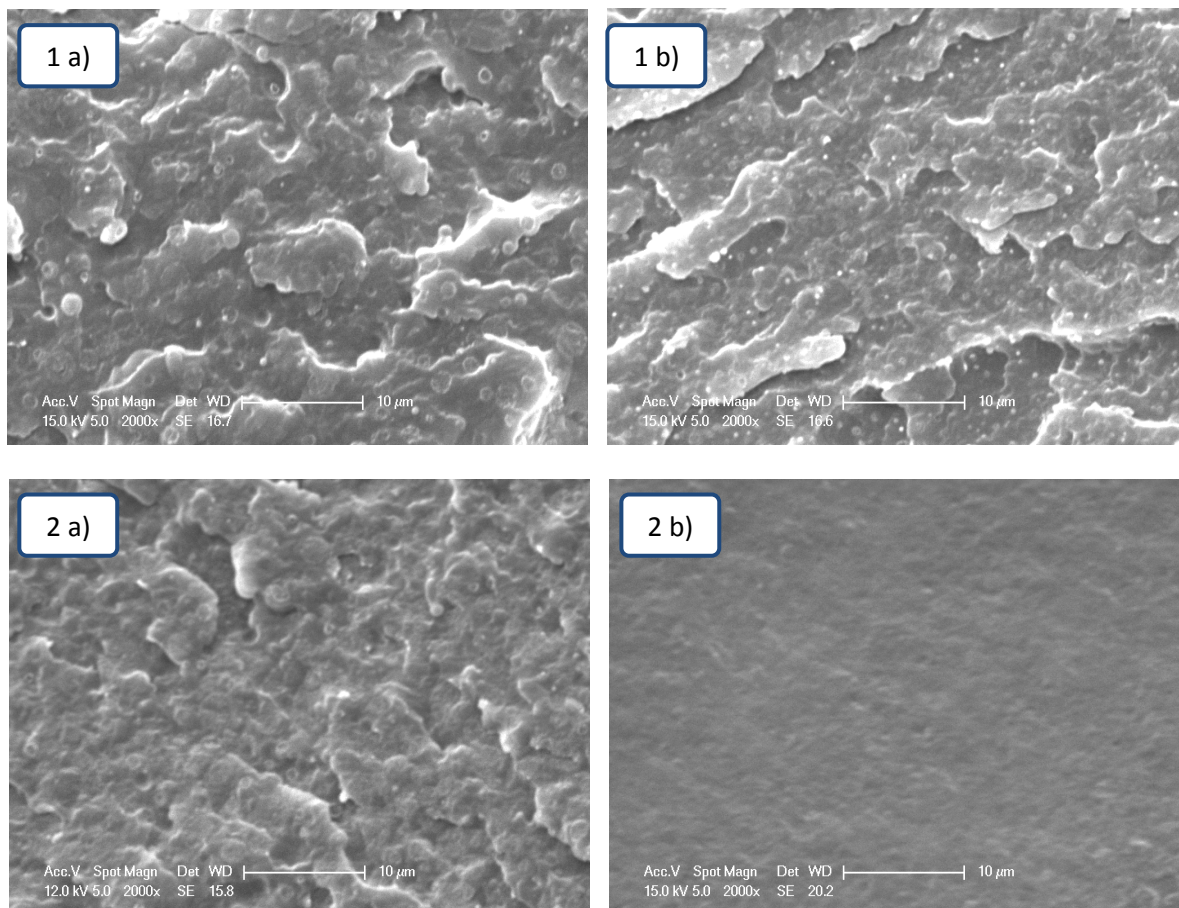


Figure 16 Observations MEB des mélanges PBS/PBT dans les proportions 75/25 après 1 a) 5 min de réaction et 1 b) 105 min de réaction ; et des mélanges PBS/PBT dans les proportions 50/50 après 2 a) 5 min de réaction et 2 b) 105 min de réaction

Comme la morphologie PBS/PBT à 105 minutes de réaction était difficile à observer, des analyses de microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées sur les mélanges 75/25 et 50/50. Les échantillons ont été marqués au ruthénium, les domaines de PBT apparaissent en noir.

L'analyse du mélange PBS/PBT 75/25 après 105 minutes de réaction a conduit à l'observation nette de nodules de PBT dispersés dans la matrice PBS, avec des tailles comprises entre 200 nm et 1 μm , comme cela avait été observé au MEB (Figure 17). On n'observe pas de nanostructure en dehors de ces nodules.

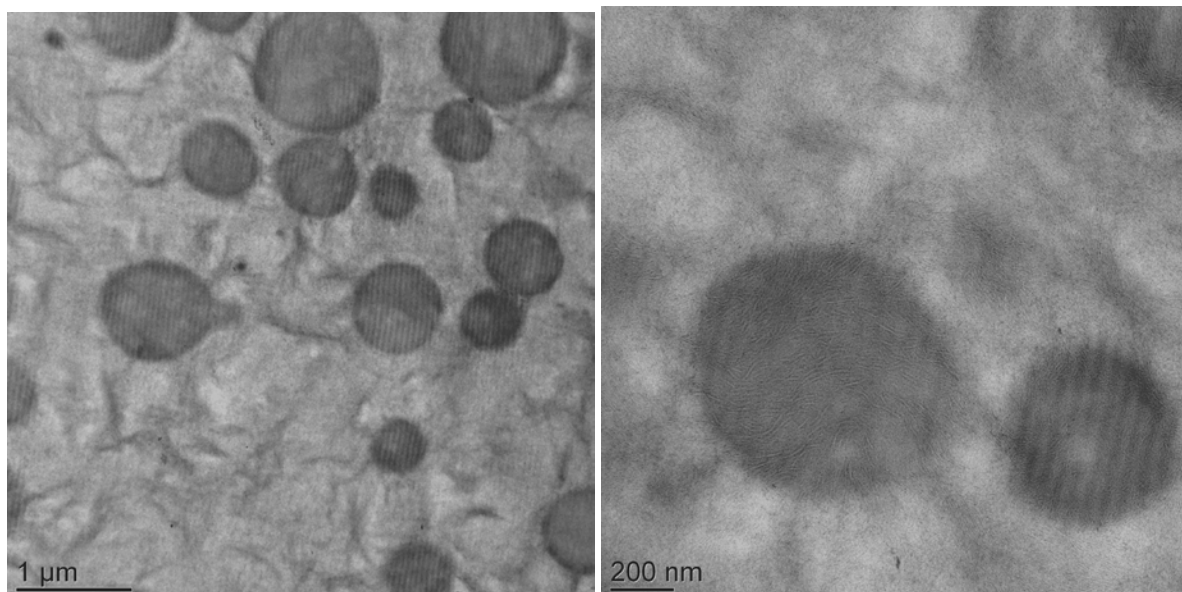


Figure 17 Observations TEM du mélange PBS/PBT dans les proportions 75/25 après 105 min de réaction

Les résultats obtenus pour le mélange PBS/PBT 50/50 après 105 minutes de réaction sont présentés sur la Figure 18. L'observation MEB n'avait pas permis de voir la présence de nodules de PBT dispersés dans le PBS, ce qui est confirmé par l'analyse TEM. Cependant, on peut observer un matériau nanostructuré, avec la présence de domaines plus riches en PBT qu'en PBS. Ces domaines présentent un diamètre compris entre 100 et 200 nm. Les lamelles cristallines apparaissent nettement dans ces domaines, confirmant les analyses DSC qui montraient une diminution du taux de cristallinité du PBS et une conservation de celui du PBT.

Il est difficile de comprendre pourquoi le mélange 50/50 est nanostructuré au bout de 105 minutes de réaction alors que le mélange contenant 25% de PBT apparaît seulement compatibilisé. Une hypothèse est que la morphologie co-continue du 50/50 aurait permis de renouveler plus rapidement l'interface, activant ainsi les transréactions. Cette supposition serait à démontrer par des essais plus poussés mais nous n'avons pas poursuivi cette voie.

En effet, la formation d'une fraction de copolymère par transréaction serait souhaitable pour compatibiliser les mélanges PBS/PLA et PBS/PBT. Cependant, nous venons de voir qu'à 180°C avec le PLA, il se passe peu de choses et à 250°C avec le PBT, 5 minutes est un temps trop court pour former du copolymère. Par ailleurs, un temps de réaction de 1h30, qui permet une bonne compatibilisation des mélanges PBS/PBT, est très long et non représentatif de ce qui pourrait être réalisé industriellement.

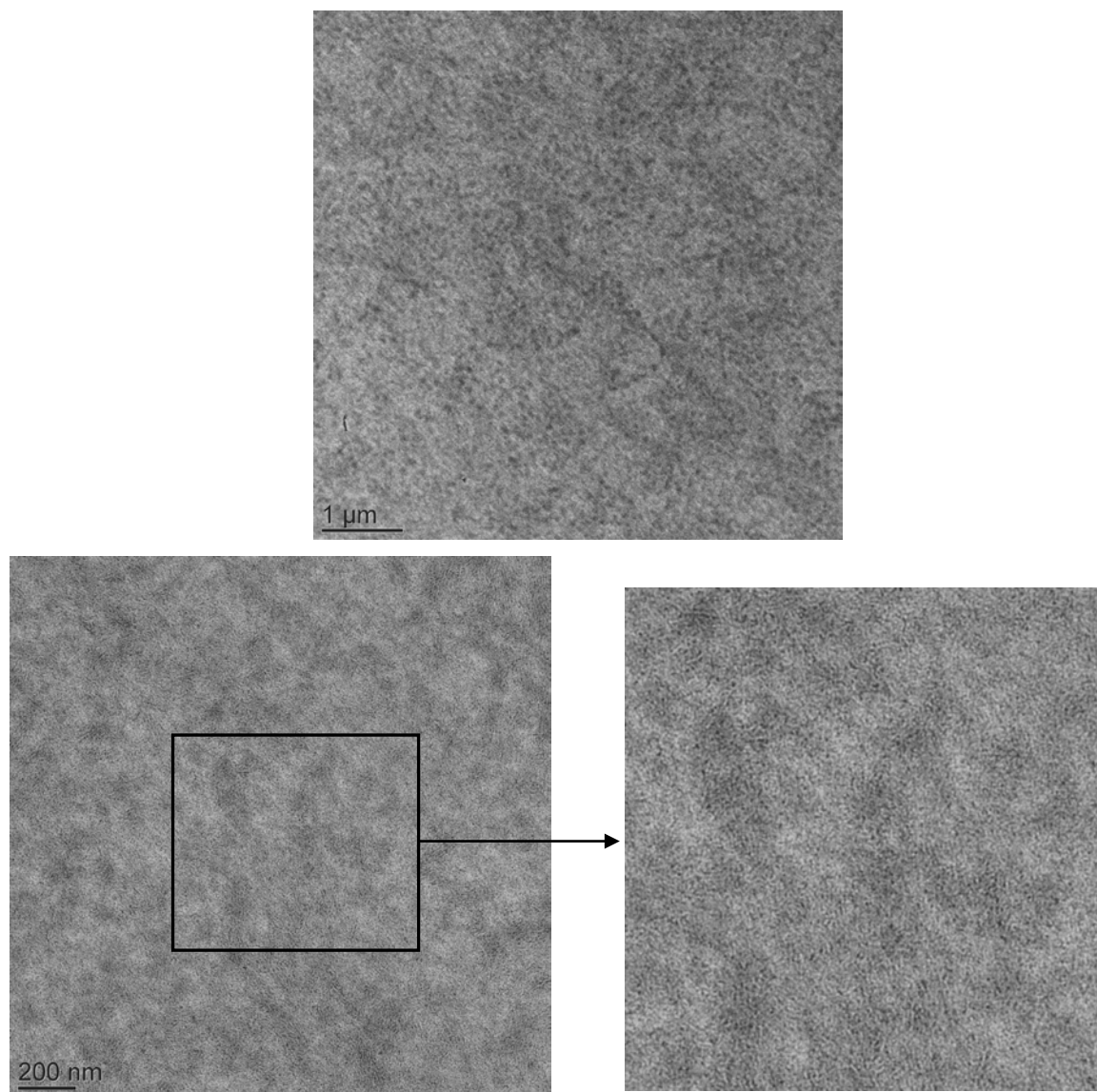


Figure 18 Observations TEM du mélange PBS/PBT dans les proportions 50/50 après 105 min de réaction à différents grossissements. Les parties plus claires sont riches en PBS, les sombres riches en PBT.

d. Propriétés thermomécaniques

Nous venons de voir que nous avons décidé de ne pas utiliser de temps de mélange incompatible avec un procédé industriel. Ainsi, les études des propriétés thermomécaniques ont été réalisées sur des mélanges ayant subi un temps de mélange en extrudeuse de 10 minutes à la suite desquelles des éprouvettes ont été moulées à l'aide de la mini presse à injecter (cf. Annexe 1).

Des analyses DMA ont permis de caractériser l'évolution des propriétés mécaniques aux faibles déformations des mélanges de polyesters avec la température. Les mesures ont été réalisées entre

-60 et 100°C afin de pouvoir observer les relaxations principales T_α associées aux températures de transition mécanique des polymères. Les mesures des modules élastiques G' et tangente δ du PBS seul ainsi que des mélanges à base de PLA et de PBT sont présentées sur la Figure 19 et la Figure 20.

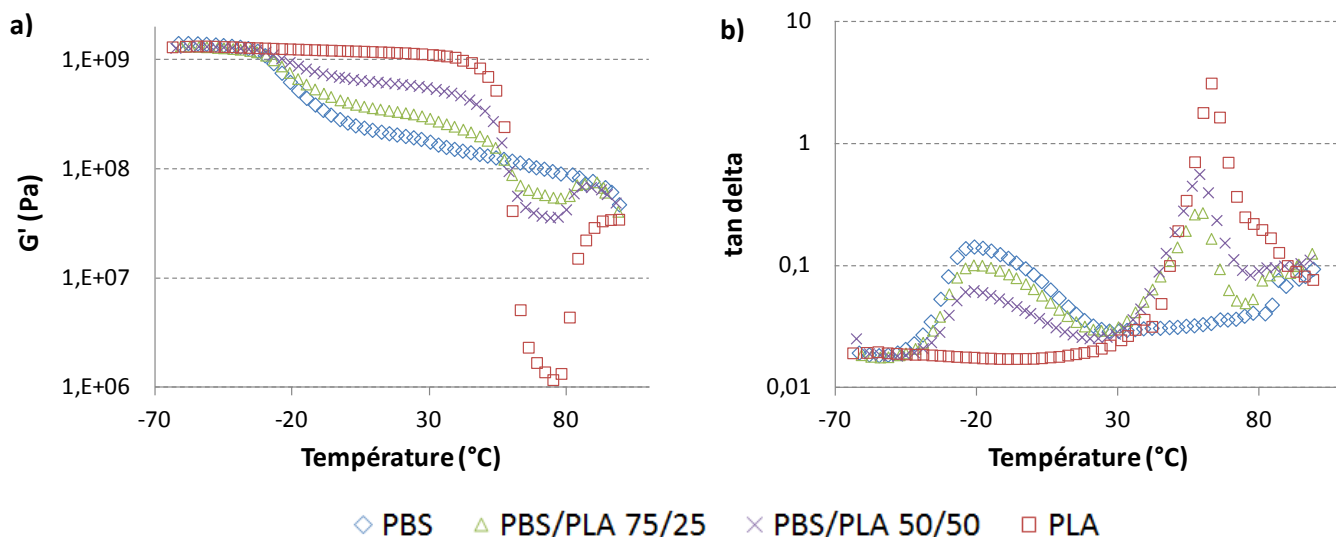


Figure 19 Analyse DMA à 1 Hz des mélanges PBS/PLA extrudés à 180°C pendant 10 minutes
a) module élastique G' b) tangente delta

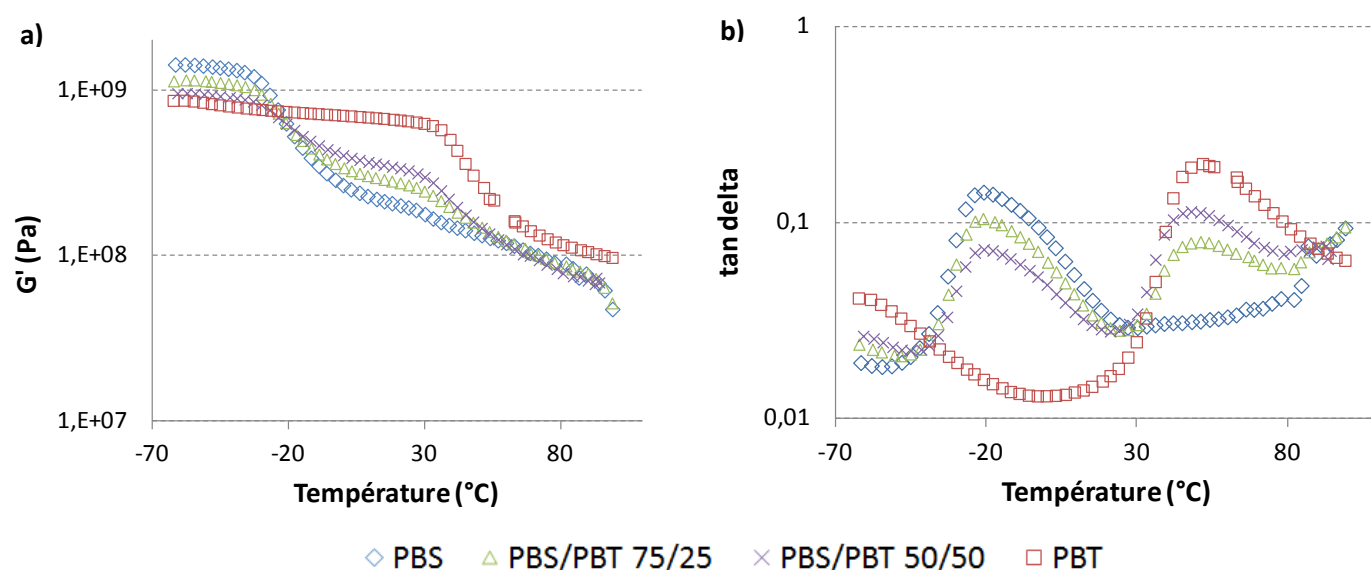


Figure 20 Analyse DMA à 1 Hz des mélanges PBS/PBT extrudés à 250°C pendant 10 minutes
a) module élastique G' b) tangente delta

Dans le cas des mélanges à base de PLA, l'augmentation du module élastique G' est très importante jusqu'à une température d'environ 50°C, conduisant à une forte rigidification des mélanges pour une utilisation dans des conditions standards de température. Une chute importante de module du PLA a

lieu à partir de 50°C, au passage de la température de transition vitreuse, puis G' augmente de nouveau à partir de 75°C, comme l'ont observé plusieurs auteurs [35, 36]. Cette augmentation de G' à partir de 75°C est attribuée à la cristallisation du PLA. Etant donné que le matériau ne peut pas cristalliser complètement dans les conditions de préparation utilisées pour réaliser les éprouvettes (avec un refroidissement dans un moule à 30°C) à cause de la faible cinétique de cristallisation du PLA, la cristallisation a lieu au-delà de la température de transition vitreuse lors de la chauffe. Ce phénomène est appelé cristallisation froide. Cette observation montre que le PLA a subi une trempe à la fin de la mise en œuvre. La présence de PBS dans les mélanges permet néanmoins d'apporter une bonne tenue mécanique des matériaux par rapport au PLA entre 50 et 90°C.

Concernant les mélanges avec le PBT, le module élastique est amélioré sur toute la plage de température, à partir de -30°C, qui conduira également à une rigidification des mélanges lors d'une utilisation dans des conditions standards de température.

Le pic de tangente δ observé vers -30°C correspond à la température de relaxation mécanique T_{α} du PBS et celui observé à environ 50°C à la T_{α} du PBT. A 65°C, on observe un pic qui correspond à la T_{α} du PLA ainsi qu'à sa cristallisation vers 75°C. Pour tous les mélanges, avec le PLA ou le PBT, aucun changement significatif n'est observé au niveau des températures de relaxation mécanique T_{α} puisque chaque T_{α} correspond à la température d'un matériau pur, ce qui confirme la présence de deux phases distinctes. Ces observations montrent que les mélanges sont immiscibles en phase amorphe quelle que soit la proportion de PLA ou de PBT introduite [34, 36], et qu'il n'y a pas eu suffisamment de réactions de transestérification pour engendrer des changements de T_{α} [29, 30, 37, 38].

Les profils de courbes de G' et tangente δ obtenus dans les cas des mélanges de PBS/PLA 75/25 et PBS/PBT 75/25 et 50/50 peuvent être comparés à ceux prédits par le modèle de Kerner appliqué en mode dynamique [39-43]. Ce modèle permet le calcul des modules élastique et visqueux de mélanges de polymères, connaissant ceux de chacun de ses constituants et la morphologie formée. Il fait l'hypothèse d'une interface parfaite entre les différentes phases d'un mélange. Ce modèle n'a pas pu être appliqué dans le cas des mélanges PBS/PLA en proportions 50/50 car la morphologie n'est pas bien définie.

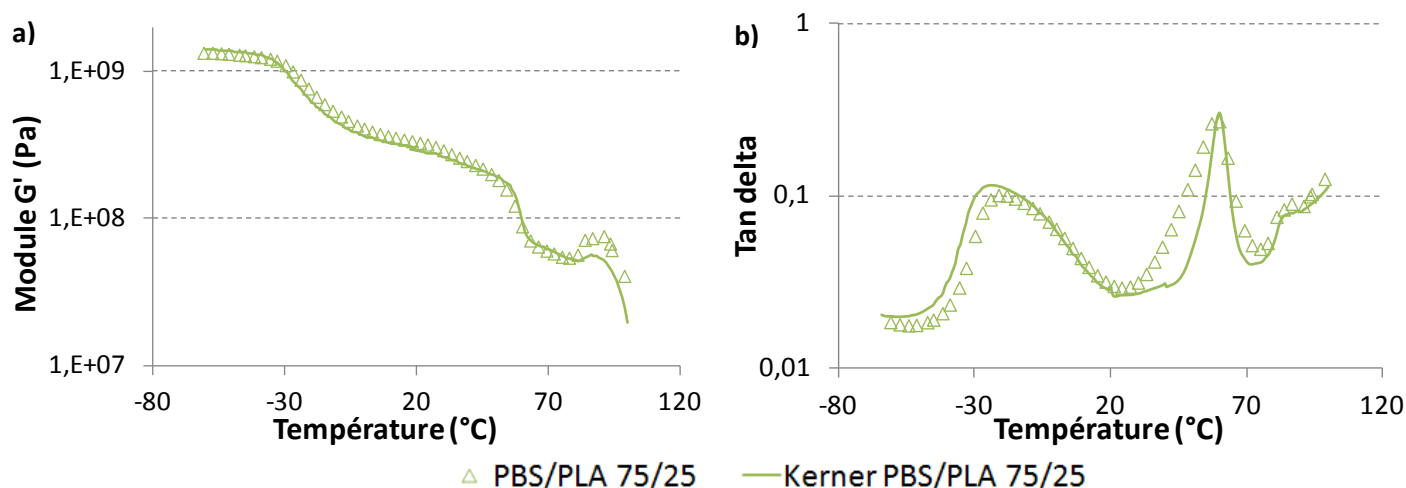


Figure 21 Analyse DMA à 1Hz du mélange PBS/PLA en proportions 75/25 comparé à la simulation issue du modèle de Kerner a) Module élastique G' b) tangente delta

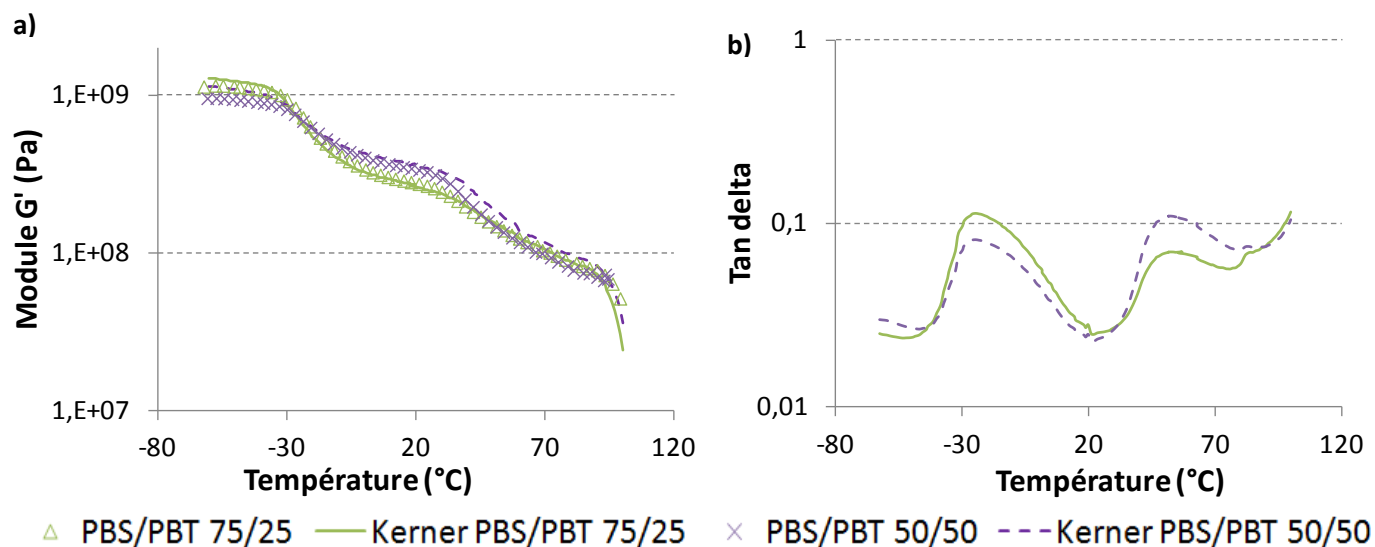


Figure 22 Analyse DMA à 1Hz des mélanges PBS/PBT en proportions 75/25 et 50/50 comparés à la simulation issue du modèle de Kerner a) Module élastique G' b) tangente delta

Les prédictions du modèle de Kerner et les résultats expérimentaux obtenus pour le module G' et $\tan \delta$ montrent une très bonne corrélation pour les trois mélanges (cf. Figure 21 et Figure 22). Cette concordance traduit la stabilité du comportement mécanique des différents constituants des mélanges mais aussi une interface cohésive entre le PBS et le PLA ou le PBT, qui était une hypothèse du modèle de Kerner.

e. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale sur les éprouvettes produites en mini presse à injecter ont permis de mettre en évidence le comportement des mélanges de polyesters aux grandes déformations. La Figure 23 et le Tableau 10 montrent les résultats obtenus pour la mesure du module d'Young et de l'allongement à la rupture des polymères purs et en mélanges.

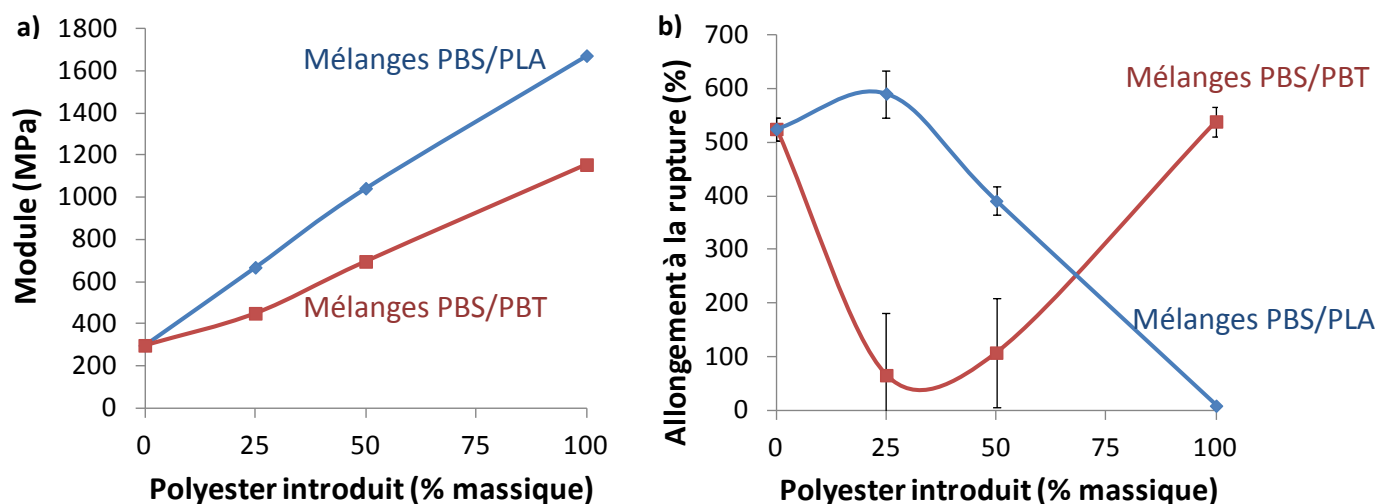


Figure 23 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

Tableau 10 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT mis en œuvre pendant 10 min sur micro-extrudeuse à 180 et 250°C respectivement

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	300	35	39	530
PBS/PLA 75/25	670	34	43	590
PBS/PLA 50/50	1040	47	40	390
PLA	1670	75	65	9
PBS/PBT 75/25	450	36	33	70
PBS/PBT 50/50	700	40	34	110
PBT	1160	51	51	540

L'évolution du module par incorporation de PLA ou de PBT suit une loi de mélange quelle que soit la proportion de polyester introduite dans le mélange. Le mélange de ces polyesters avec le PBS permet d'augmenter significativement le module et d'apporter la rigidité souhaitée du matériau. La contrainte au seuil augmente également. L'évolution de l'allongement à la rupture est très différente selon l'utilisation du PLA ou du PBT. Même si le PLA est un polymère très cassant, présentant un allongement à la rupture moyen de 9%, l'allongement à la rupture des mélanges PBS/PLA reste très

important, traduisant d'une part le fait que le PBS n'a pas été dégradé lors de la mise en œuvre des mélanges à 180°C et d'autre part que le PBS et le PLA présentent une bonne compatibilité, comme l'avait démontré la morphologie présentée précédemment. Au contraire, dans le cas des mélanges avec le PBT qui est un polymère aussi ductile que le PBS, l'allongement à la rupture est significativement diminué et non-répétable pour tous les essais. Ces observations peuvent être expliquées soit par une mauvaise compatibilité entre le PBS et le PBT, soit par une dégradation du PBS à la température de mise en œuvre de 250°C. Comme l'avait montré la morphologie des mélanges présentée précédemment, les nodules de PBT dispersés dans le PBS ont une taille importante, comprise entre 600 nm et 2,5 µm pour les mélanges 75/25 et 50/50, traduisant la mauvaise compatibilité des deux polyesters et pouvant conduire à de mauvaises propriétés mécaniques en traction. Un essai de mise en œuvre du PBS seul à 250°C a été réalisé pour évaluer sa dégradation à cette température. Le profil des courbes obtenues est présenté sur la Figure 24. Une série de trois éprouvettes a été réalisée et conduit à des résultats non répétables, l'allongement à la rupture allant de 10 à 350%. Ces résultats traduisent une dégradation importante du PBS à 250°C. Pour pouvoir injecter des éprouvettes sur cette mini-extrudeuse, le polymère est récupéré dans un magasin à la sortie de l'extrudeuse puis injecté. Plus le PBS reste dans le magasin, qui n'est pas sous azote, et plus il est dégradé, conduisant à une diminution de l'allongement à la rupture de plus en plus importante.

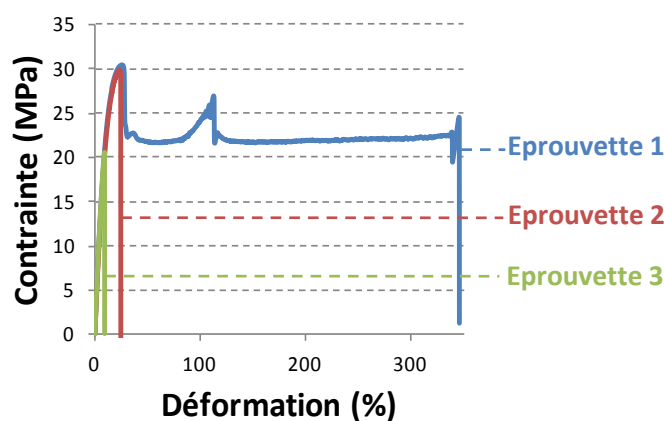


Figure 24 Evolution de l'allongement à la rupture de 3 éprouvettes de PBS ayant passé un temps croissant à 250°C dans le magasin avant injection. L'éprouvette 1 a passé environ 30 secondes et l'éprouvette 3 a passé environ 2 minutes dans le magasin à 250°C.

Pour pallier ce problème de dégradation du PBS et d'incompatibilité des mélanges PBS/PBT, l'introduction d'un agent allongeur de chaîne et compatibilisant a été envisagée. Le choix s'est porté sur un composé possédant des fonctions époxy et facile d'utilisation, le Joncryl ADR 4368, présenté dans le chapitre 3. En effet, sa forme solide facilite la mise en œuvre et sa grande fonctionnalité

augmente la réactivité avec les fonctions acide des polymères. Les fonctions époxy du Joncryl devraient permettre à la fois d'allonger les chaînes du PBS, qui conduiraient à une compétition dégradation / allongement de chaînes, mais aussi d'agir en temps que compatibilisant en couplant les chaînes de PBS et de PBT. Le Joncryl est introduit dans la mini-extrudeuse dès le début avec le PBS et le PBT. Le suivi de la force mesurée sur la mini-extrudeuse en présence de 1% massique de Joncryl est présenté sur la Figure 25. Une augmentation de cette force est observée, traduisant des réactions d'allongement de chaînes du PBS et/ou du PBT ainsi que des réactions de couplage. Le Joncryl réagit très rapidement à cette température de 250°C, quasi instantanément à partir de son introduction dans l'extrudeuse.

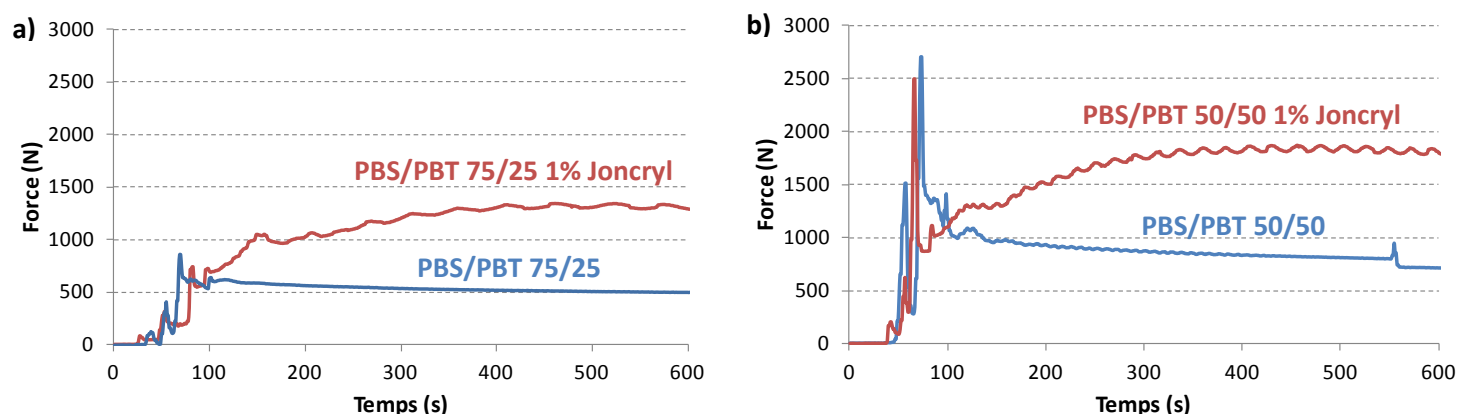


Figure 25 Evolution de la force mesurée en micro-extrudeuse sans et avec Joncryl dans les mélanges PBS/PBT en proportions a) 75/25 et b) 50/50 à 250°C

Les résultats obtenus en traction en présence de Joncryl sont présentés sur la Figure 26, en comparaison avec ceux obtenus sans Joncryl mais aussi avec le PBS seul (injecté à 160°C pour ne pas être dégradé) et le PBT seul (injecté à 250°C). Le module des mélanges PBS/PBT n'est pas modifié par l'incorporation de 1% de Joncryl. L'allongement à la rupture est nettement amélioré en présence de Joncryl, conduisant à des allongements à la rupture moyens de 350 et 310% pour les mélanges PBS/PBT 75/25 et 50/50 respectivement. De plus, la répétabilité des essais est nettement améliorée.

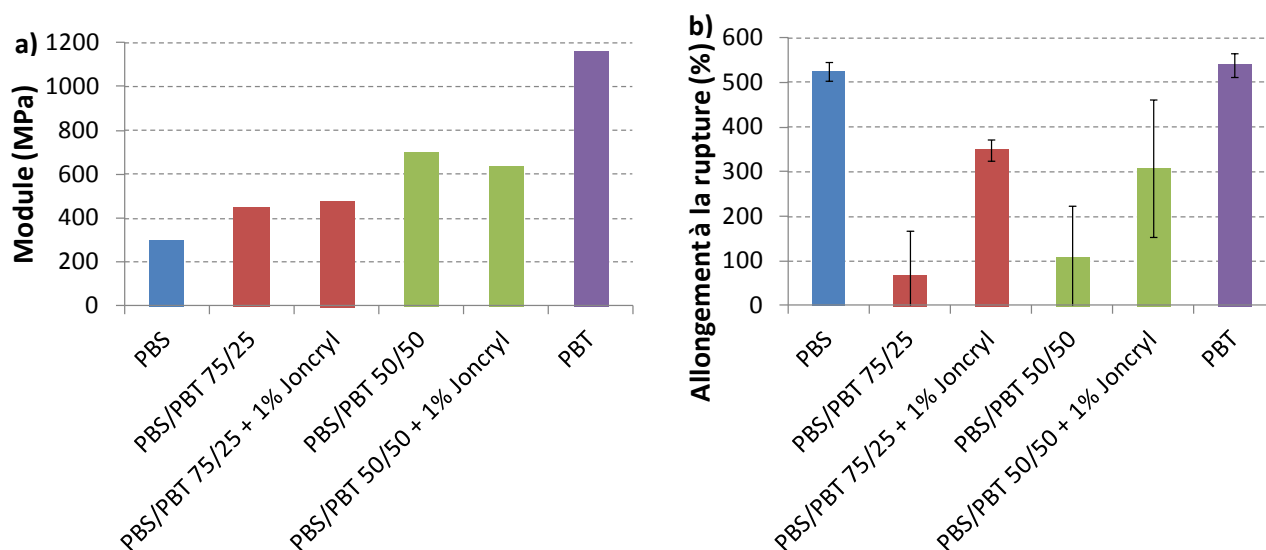


Figure 26 Propriétés mécaniques des mélanges PBS/PBT en micro extrudeuse sans et avec Joncryl
a) Module d'Young b) Allongement à la rupture

3. Transfert à l'échelle pilote

a. Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés

Afin d'étudier la mise en œuvre des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT à plus grande échelle, des essais ont été menés en réalisant une étape d'extrusion sur une extrudeuse Clextral puis une étape d'injection sur une presse Battenfeld (cf. Annexe 1). Le PBS utilisé est le PBS Enpol 4560J dont nous disposons en plus grande quantité. Les mélanges étudiés à l'échelle pilote et les paramètres expérimentaux utilisés pour les mettre en œuvre sont répertoriés dans le Tableau 11.

Tableau 11 Mélanges étudiés et paramètres utilisés à l'échelle pilote

Proportions et dénomination du mélange ^a	Extrusion			Injection
	Température (°C)	Vitesse de vis (rpm)	Débit d'alimentation (kg/h)	Température (°C)
PBS/PLA 75/25	180	200	6	180
PBS/PLA 75/25 1% Joncryl	180	200	3	180
PBS/PLA 50/50	180	200	6	180
PBS/PLA 50/50 1% Joncryl	180	200	3	180
PBS/PBT 75/25	250	200	6	250
PBS/PBT 75/25 1% Joncryl	250	200	3	250
PBS/PBT 50/50	/	/	/	/
PBS/PBT 50/50 1% Joncryl	250	200	3	250

^a La proportion des polymères est indiquée en pourcentage massique

Les paramètres expérimentaux d'extrusion standards sélectionnés sont une vitesse de vis de 200 rpm et un débit d'alimentation de 3 kg/h. Cependant, dans le cas des mélanges non-compatibilisés, ces paramètres ont conduit à des défauts d'extrudats, illustrés par la Figure 27. Le débit d'alimentation a alors été modifié pour éliminer au maximum ce défaut qui empêche la granulation. Le mélange PBS/PBT 50/50 n'a cependant pas pu être mis en œuvre car l'irrégularité du jonc était trop importante, même en modifiant les paramètres. La présence de Joncryl dans les mélanges permet d'éliminer ces problèmes en obtenant un jonc régulier en sortie d'extrudeuse.



Figure 27 Aspect du jonc en sortie d'extrudeuse dans le cas des mélanges non-compatibilisés – Exemple du mélange PBS/PBT 75/25

b. Morphologie des mélanges après injection

La morphologie des mélanges est un paramètre influençant considérablement les propriétés finales du matériau. En effet, une mauvaise dispersion ou la présence de nodules de grande taille peut conduire à de mauvaises propriétés mécaniques. Afin de la caractériser, des observations ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les mélanges PBS/PLA ont été observés après extraction du PLA au THF afin de mieux distinguer les différents domaines.

La morphologie des mélanges PBS/PLA en proportions 75/25 sans et avec Joncryl est présentée sur la Figure 28. Dans les deux cas, le PLA est dispersé dans le PBS qui est la matrice. Même sans Joncryl, la morphologie des mélanges PBS/PLA est très fine, avec des nodules allant de 180 à 700 nm, traduisant une bonne compatibilité du PBS et du PLA. L'ajout de Joncryl permet de diminuer encore la morphologie des mélanges, avec des tailles de nodules d'environ 300 nm, il joue ainsi le rôle de compatibilisant. Sur les clichés 1 b) et 2 b), on constate une orientation du PLA dans le sens longitudinal de l'éprouvette après injection.

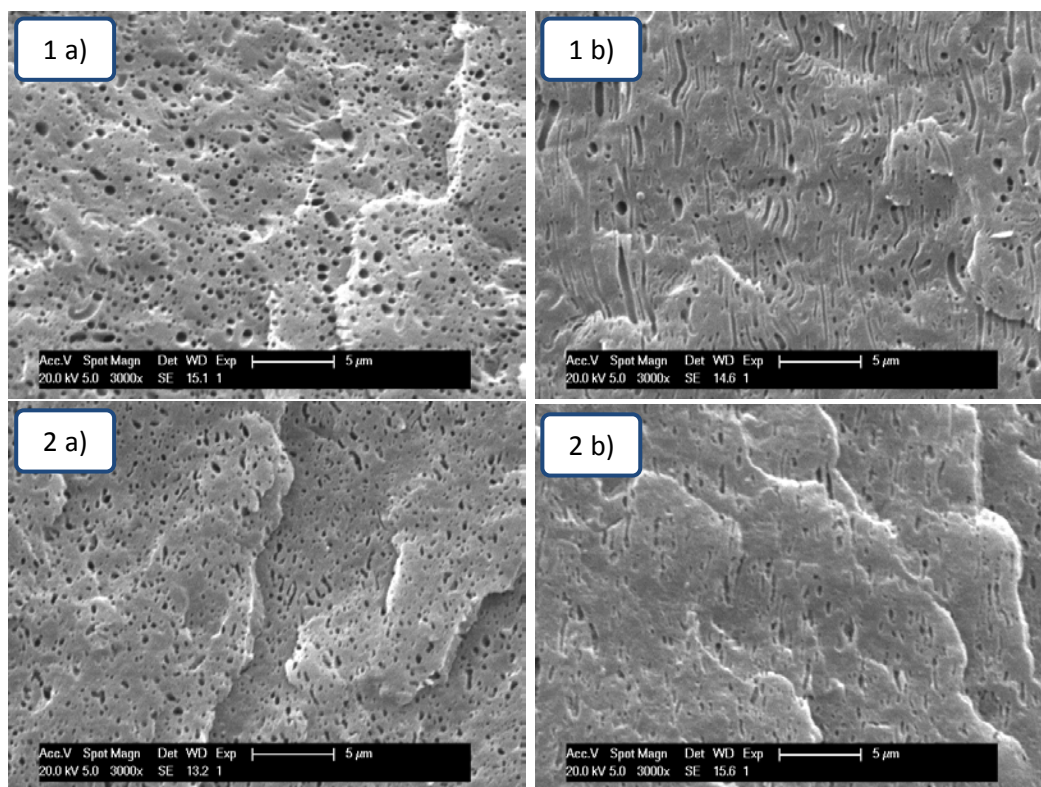


Figure 28 Observations MEB des mélanges PBS/PLA en proportions 75/25 préparés en extrudeuse pilote puis injectés à 180°C sans (1) et avec Joncryl (2)
1 a) et 2 a) = coupe transversale ; 1 b) et 2 b) = coupe longitudinale

Pour les mélanges PBS/PLA 50/50 présentés sur la Figure 29, La morphologie est totalement différente puisqu'on n'observe plus de nodules de PLA, mais plutôt la présence d'une morphologie co-continue quelque soit le cas. Cependant, pour les mélanges sans Joncryl, le PLA semble constituer la matrice, conduisant à des matériaux « éclatés » après extraction au THF. Au contraire, avec l'ajout de Joncryl, le PBS semble plutôt être en matrice. Comme cela était le cas pour les mélanges 75/25, le Joncryl permet également de diminuer significativement la taille des phases et conduit à une morphologie plus fine. Les clichés 1 b) et 2 b) permettent de mettre en évidence l'orientation des phases dans le sens longitudinal, le sens de l'injection.

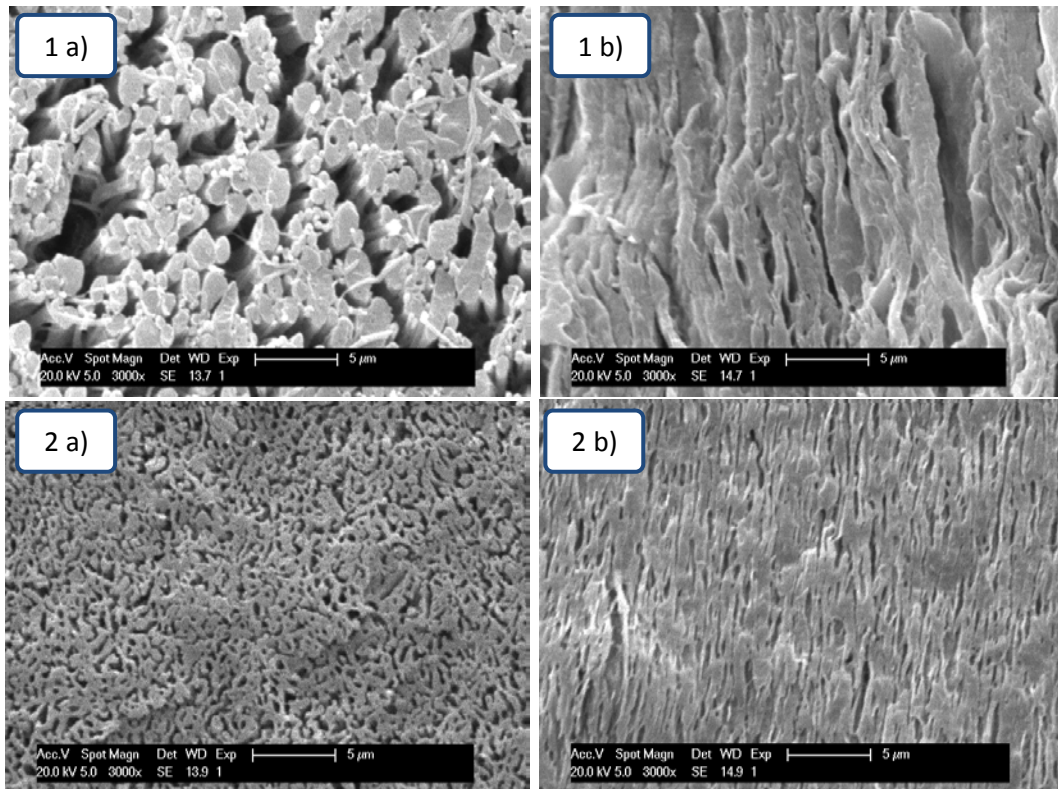


Figure 29 Observations MEB des mélanges PBS/PLA en proportions 50/50 préparés en extrudeuse pilote puis injectés à 180°C sans (1) et avec Joncryl (2)
1 a) et 2 a) = coupe transversale ; 1 b) et 2 b) = coupe longitudinale

La morphologie des mélanges PBS/PBT 75/25 sans Joncryl, présentée sur la Figure 30, montre la présence de nodules de PBT dispersés dans la matrice PBS. La taille de ces nodules est importante, pouvant atteindre 10 µm, traduisant la mauvaise compatibilité du PBT et du PBS. Cependant, l'ajout de Joncryl a un effet très important puisqu'il conduit à une morphologie très fine, avec la présence de nodules de PBT de petites tailles, allant jusqu'à environ 300 nm, dispersés dans la matrice PBS. La présence de Joncryl dans le mélange permet ainsi d'améliorer significativement la compatibilité des mélanges PBS/PBT 75/25.

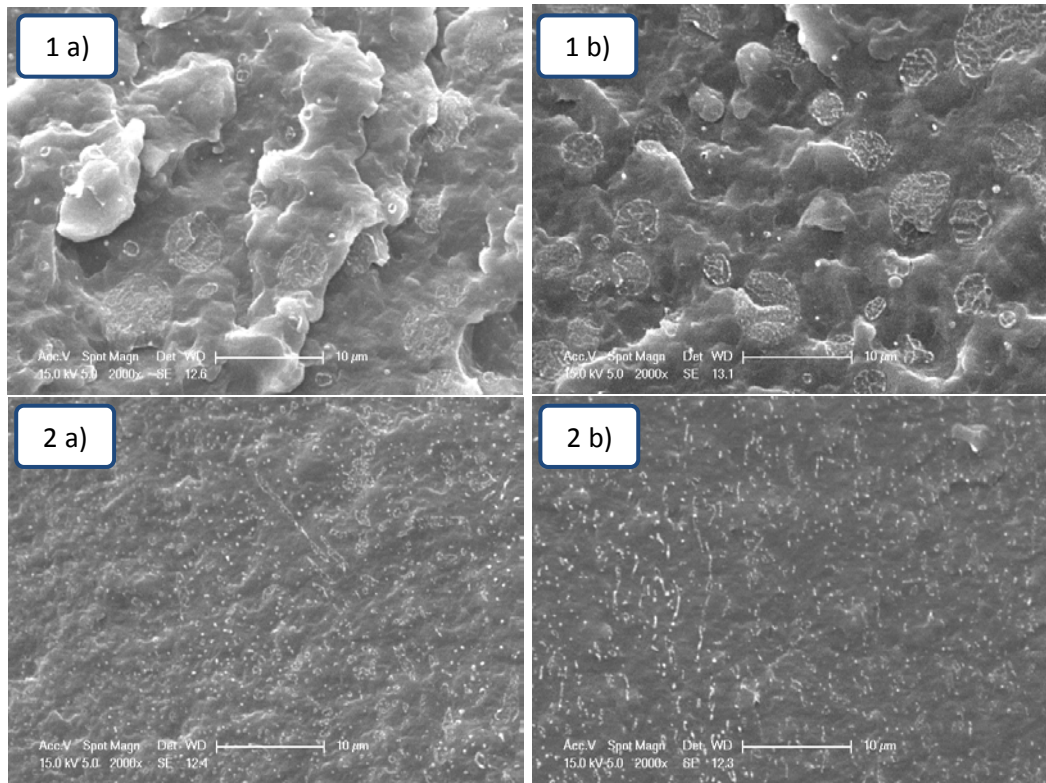


Figure 30 Observations MEB des mélanges PBS/PBT en proportions 75/25 préparés en extrudeuse pilote puis injectés à 250°C sans (1) et avec Joncryl (2)
1 a) et 2 a) = coupe transversale ; 1 b) et 2 b) = coupe longitudinale

La Figure 31 illustre la morphologie du mélange PBS/PBT 50/50 avec Joncryl, avant et après extraction du PBS au chloroforme. Ces photos révèlent une morphologie co-continue du mélange et l'extraction permet de mettre en évidence que le PBT serait plutôt en matrice. Les phases sont très orientées dans le sens longitudinal correspondant au sens de l'injection.

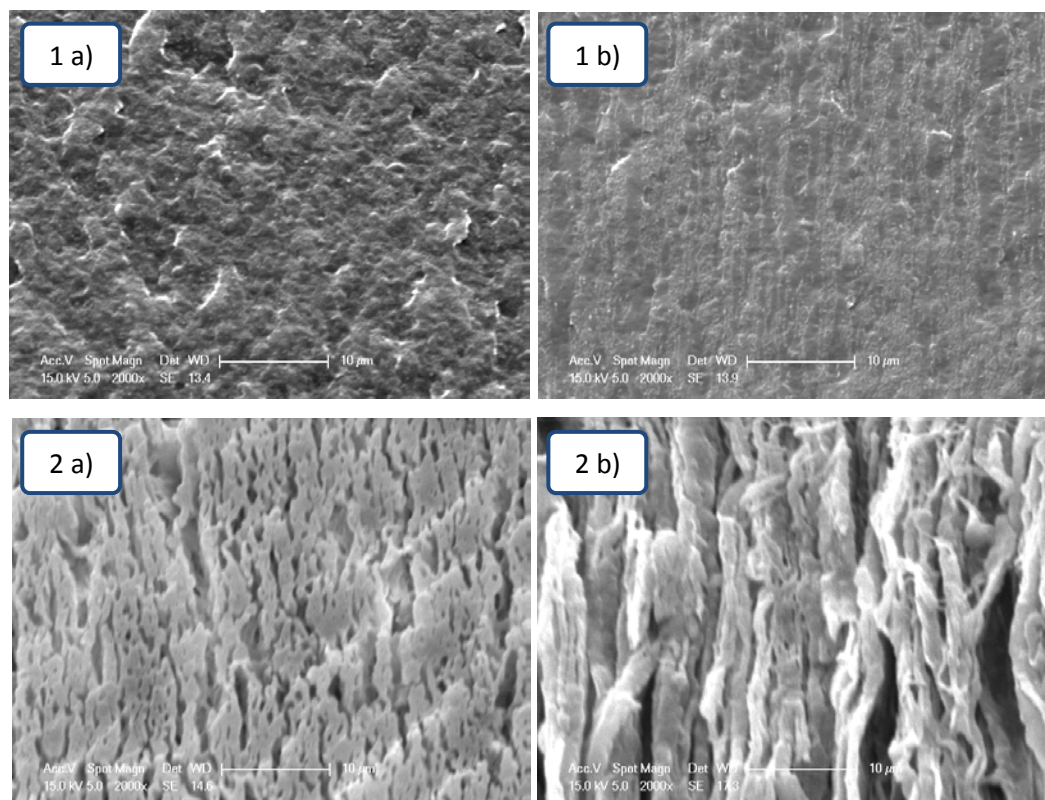


Figure 31 Observations MEB des mélanges PBS/PBT en proportions 50/50 préparés en extrudeuse pilote puis injectés à 250°C avec Joncryl, sans (1) et avec (2) extraction du PBS au Chloroforme
1 a) et 2 a) = coupe transversale ; 1 b) et 2 b) = coupe longitudinale

c. Propriétés mécaniques des mélanges

Les propriétés mécaniques des mélanges mis en œuvre ont été évaluées et comparées à celles mesurées à l'échelle de la mini-extrudeuse afin de mettre en évidence la reproductibilité, ou non, des résultats.

Les résultats des mélanges PBS/PLA sont présentés sur la Figure 32 et le Tableau 12. Les valeurs de module d'Young obtenues correspondent à celles qui avaient été obtenues lors des essais réalisés sur la mini-extrudeuse. En ce qui concerne les mesures d'allongement à la rupture, les résultats confirment ceux qui avaient été établis sur mini-extrudeuse, à savoir que les mélanges PBS/PLA conservent un très bon allongement à la rupture quelle que soit la proportion de PLA. La présence de Joncryl n'a pas non plus d'influence sur l'allongement à la rupture des mélanges. Les bonnes propriétés mécaniques en traction observées confirment la bonne compatibilité du PBS et du PLA, comme cela avait été observé par MEB. Le PBS n'a pas été dégradé au cours de la mise en œuvre par extrusion puis injection à 180°C en comparaison à sa mise en œuvre classique à 160°C, comme le montre la Figure 33. En effet, si une dégradation importante avait eu lieu, une diminution significative de l'allongement à la rupture aurait été observée.

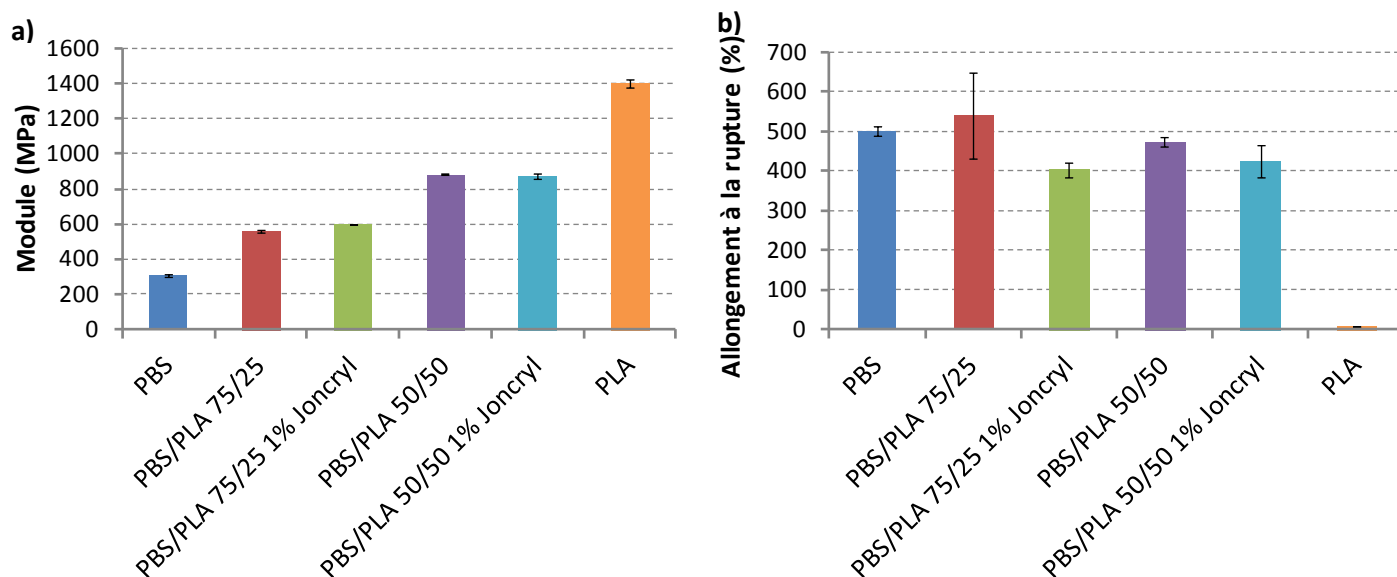


Figure 32 Propriétés des mélanges PBS/PLA préparés en extrudeuse pilote à 180°C
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

Tableau 12 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/PLA sans et avec Joncryn mis en œuvre à 180°C à l'échelle pilote

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	310	43	37	500
PBS/PLA 75/25	560	42	35	540
PBS/PLA 75/25 1% Joncryn	600	48	40	400
PBS/PLA 50/50	880	42	44	470
PBS/PLA 50/50 1%Joncryn	870	48	43	430
PLA	1400	69	69	7

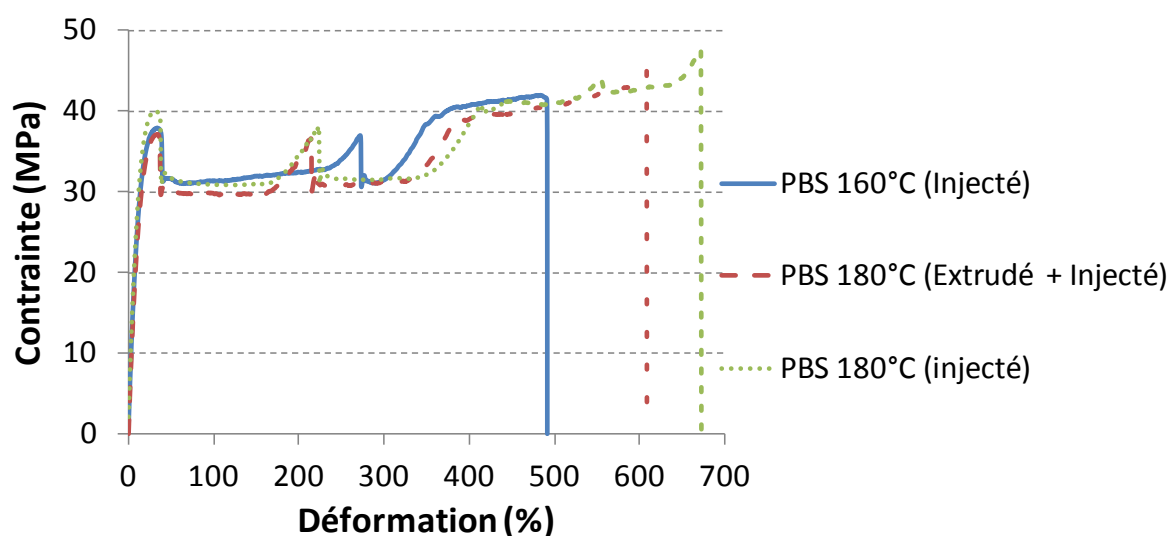


Figure 33 Comparaison de l'allongement à la rupture du PBS Enpol 4560J en fonction du process à 160°C et 180°C sur extrudeuse pilote et presse à injecter pilote

La mesure des propriétés mécaniques en traction a également été réalisée sur les mélanges PBS/PBT. Pour le module, les résultats concordent avec ceux obtenus au préalable lors des essais en mini-extrudeuse (Figure 34 et Tableau 13). En s'intéressant aux mesures d'allongement à la rupture, on constate des résultats différents de ceux établis précédemment. Comme cela était attendu, le mélange PBS/PBT en proportions 75/25 sans Joncryl présente un allongement à la rupture très faible, dû à une mauvaise compatibilité du PBS et du PBT confirmée par microscopie, mais également une dégradation importante du PBS, comme le montre la Figure 35. La mise en œuvre à 250°C dégrade le PBS de manière très importante, que ce soit lors du process complet d'extrusion puis injection ou même du process d'injection seul. Alors que l'allongement à la rupture des mélanges PBS/PBT était significativement amélioré par l'ajout de Joncryl à l'échelle du laboratoire, les résultats obtenus à l'échelle pilote conduisent à des allongements à la rupture faibles et peu répétables. Même si la morphologie des mélanges avait montré une bonne dispersion du PBT dans le PBS avec le Joncryl, ces observations montrent que la dégradation du PBS est tellement importante qu'elle n'est pas compensée par l'ajout de Joncryl. Il aurait pu être envisagé de réaliser les mélanges PBS/PBT directement en réacteur en fin de synthèse du PBS pour éviter l'étape d'extrusion et limiter ainsi la dégradation du PBS. Cependant, l'étape d'injection étant indispensable, il aurait fallu ajouter le Joncryl directement dans la presse à injecter. La Figure 35 montre que cette méthode n'est pas non plus concluante car même si l'allongement à la rupture est amélioré, les éprouvettes ont un aspect extérieur non homogène. Des essais complémentaires ont également été réalisés en ajoutant 2% de Joncryl aux mélanges afin d'essayer de compenser de manière plus importante la dégradation du PBS avec les allongements de chaînes mais les résultats n'ont pas été concluants non plus.

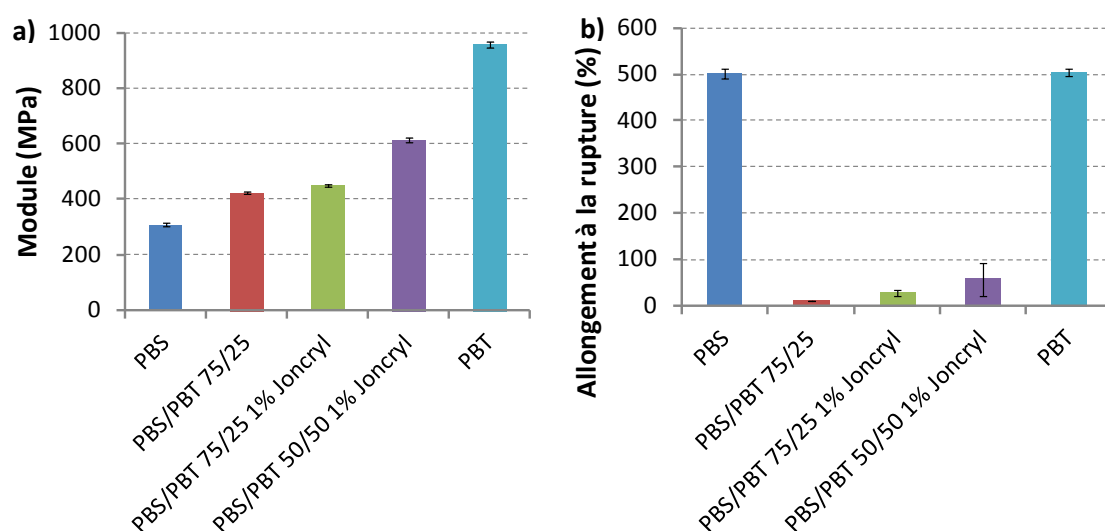
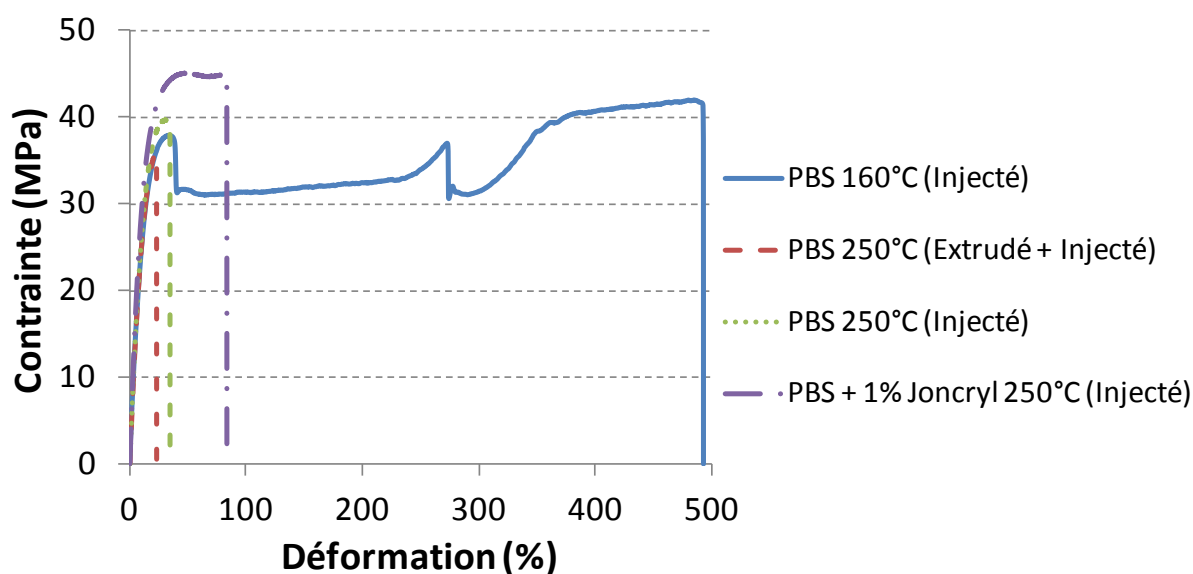


Figure 34 Propriétés des mélanges PBS/PBT préparés en extrudeuse pilote à 250°C
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

Tableau 13 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/PBT sans et avec Joncryl mis en œuvre à 250°C à l'échelle pilote

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	310	43	37	500
PBS/PBT 75/25	420	31	31	10
PBS/PBT 75/25 1% Joncryl	450	40	41	30
PBS/PBT 50/50 1%Joncryl	610	40	32	60
PBT	960	47	41	500

**Figure 35** Comparaison de l'allongement à la rupture du PBS Enpol 4560J en fonction du process à 160°C et 250°C sur extrudeuse pilote et presse à injecter pilote

4. Etude de la dégradation hydrolytique

a. Tests de reprise en eau

Les tests de reprise en eau ont été effectués par pesées régulières d'éprouvettes injectées placées à 40°C / 100% HR. Le taux de reprise en eau du PLA est inférieur à celui du PBS, 1,1 et 1,4% respectivement au bout de 1300h, et n'atteint pas de plateau stable, il continue à augmenter légèrement de façon régulière comme le PBS. La présence de PLA permet de diminuer faiblement l'absorption en eau des mélanges, la diffusion de l'eau dans ces matériaux est donc proche de celle dans le PBS. L'ajout de Joncryl dans les mélanges diminue légèrement le taux de reprise en eau, comme cela avait été observé dans le chapitre 3. Le phénomène de désorption qui a lieu dans le cas du PBS après 200h est également observé avec un comportement similaire dans le cas des mélanges,

mais est très faible dans le cas du PLA, qui est à l'état vitreux à 40°C et n'offre donc pas de mobilité aux chaînes.

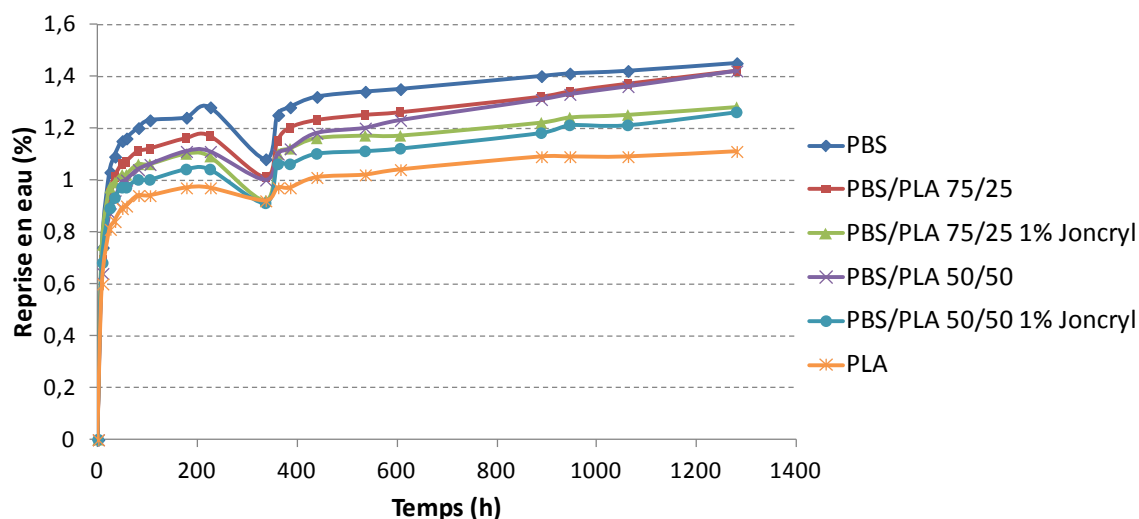


Figure 36 Tests de reprise en eau des mélanges PBS/PLA à 40°C, 100% HR

Le PBT atteint un taux d'absorption stable au bout de 200h d'environ 0,5% comme ont pu le constater d'autres auteurs [44]. Les tests de reprise en eau des mélanges PBS/PBT montre une absorption d'eau significativement diminuée avec l'ajout de PBT, qui doit agir comme barrière physique à l'eau, la température étant inférieure à sa température de transition vitreuse. Le taux d'absorption des mélanges tend cependant à augmenter continuellement comme le PBS. Le phénomène de désorption qui a lieu dans le cas du PBS après 200h est également observé dans le cas des mélanges, mais est atténué avec l'introduction de PBT et n'apparaît pas dans le cas du PBT.

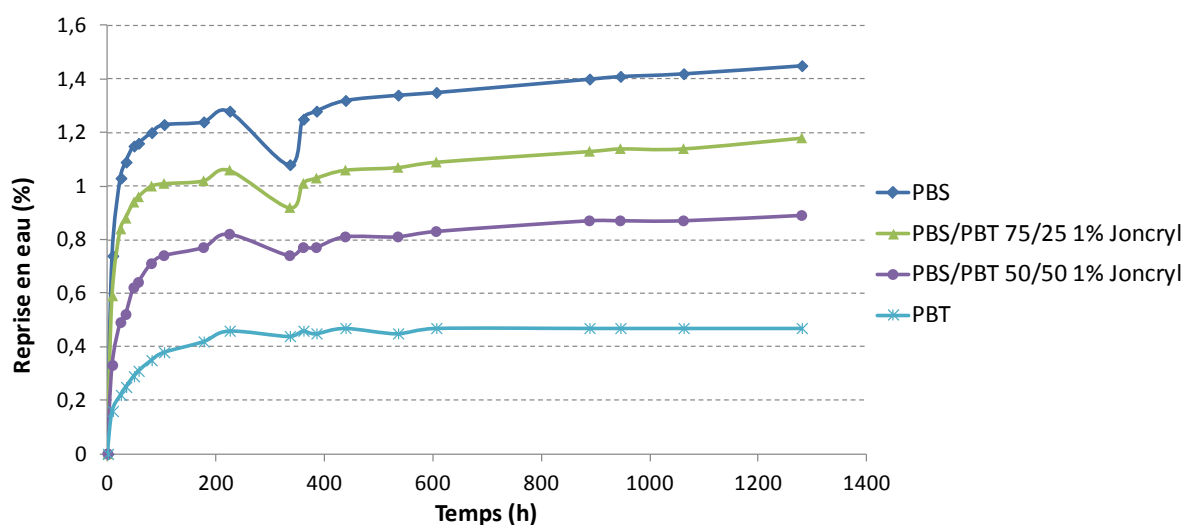


Figure 37 Tests de reprise en eau des mélanges PBS/PBT à 40°C, 100% HR

b. Evolution de la viscosité réduite

Le suivi de la viscosité réduite sur les éprouvettes placées en vieillissement à 40°C, 100% HR a permis d'évaluer la dégradation hydrolytique des mélanges de polymères.

Le PLA se dégrade très peu dans les conditions de stockage appliquées dans le cadre de cette étude, car la température est en dessous de la Tg du PLA (Figure 38). La présence de PLA permet de limiter la dégradation hydrolytique mais la présence de Joncryl dans les mélanges accélère significativement la vitesse d'hydrolyse. Nous l'avons constaté dans le chapitre précédent sur les échantillons de PBS contenant 1% massique de Joncryl.

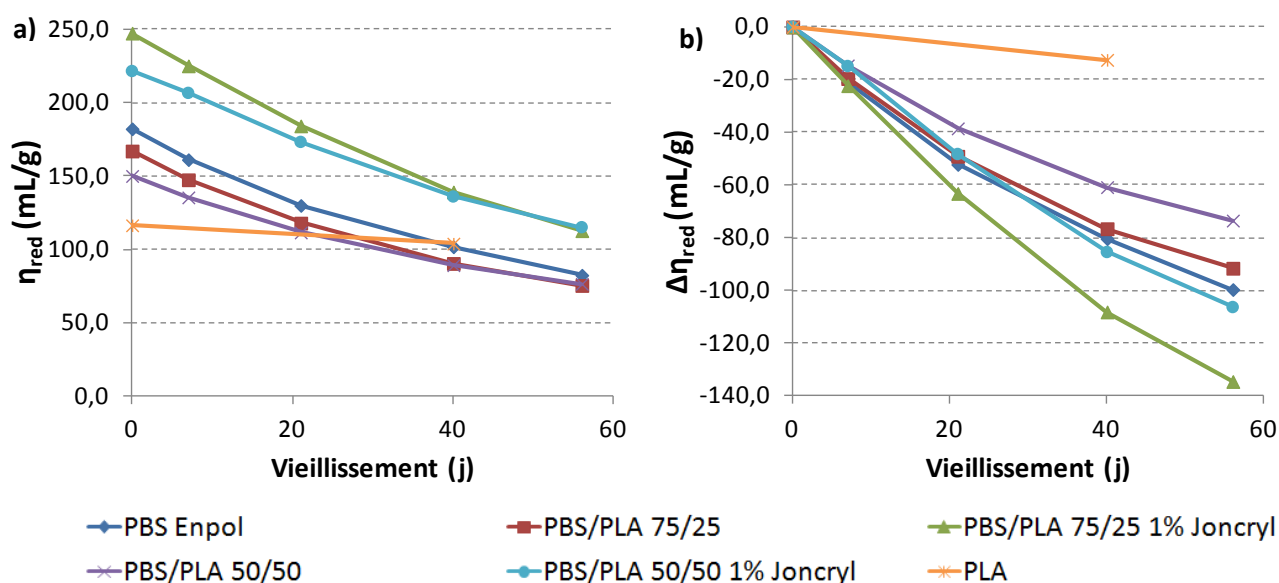


Figure 38 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/PLA à 40°C, 100% HR (Extrusion et injection pilote)

Les mesures de viscosité réduite du PBT seul montrent que celui-ci n'a pas subi de dégradation hydrolytique dans les conditions de stockage utilisées car il est stable face à l'hydrolyse en dessous de sa température de transition vitreuse [44] (Figure 39). Le PBT apporte une meilleure stabilité aux mélanges, même en présence de Joncryl. En effet, les mélanges comportant 25 et 50% de PBT améliorent la stabilité de 40 et 70% respectivement. Ce phénomène est certainement lié à la reprise en eau significativement diminuée avec l'ajout de PBT. Ainsi, la diffusion de l'eau dans le matériau est réduite et par conséquent la dégradation limitée.

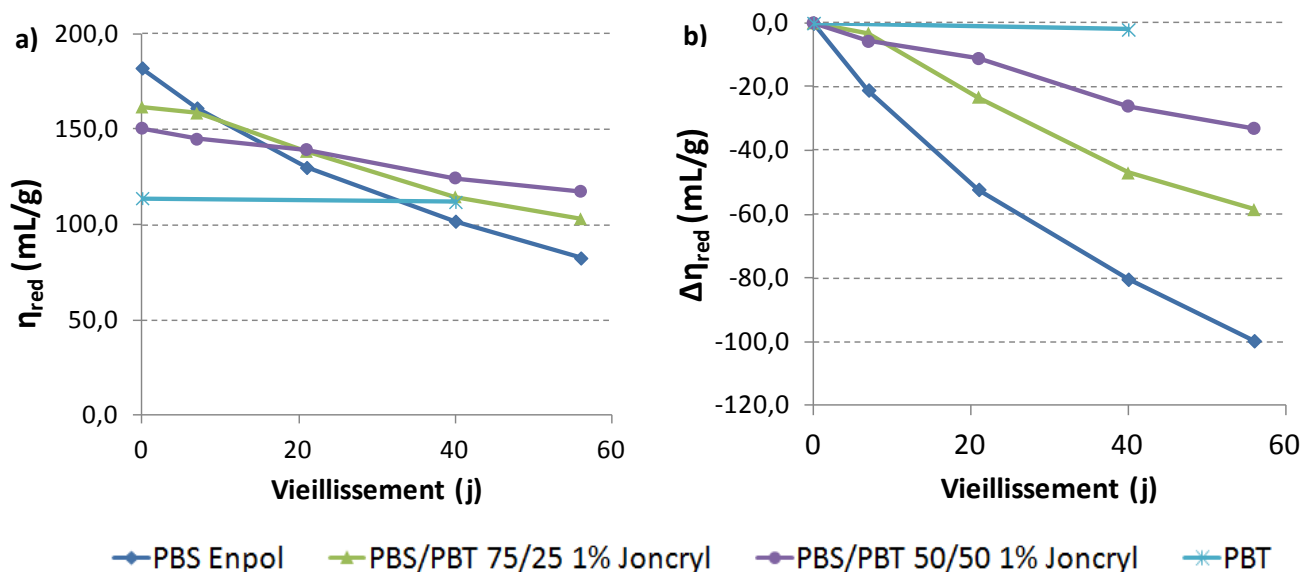


Figure 39 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/PBT à 40°C, 100% HR (Extrusion et injection pilote)

c. Evolution des propriétés mécaniques en traction

Le suivi des propriétés mécaniques en traction sur les éprouvettes préparées en extrudeuse pilote et presse à injecter pilote est important pour évaluer la durée de vie des produits. Les mesures du module et de l'allongement à la rupture ont été réalisées sur 56 jours de vieillissement. La Figure 40 et la Figure 41 montrent l'évolution des propriétés dans le cas des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT respectivement. Le module tend à augmenter légèrement dans tous les cas, dû à une augmentation de la cristallinité au cours du vieillissement. Dans le cas des mélanges PBS/PLA, la présence de PLA ne permet pas de conserver les propriétés, l'allongement à la rupture n'est pas amélioré voire même détérioré dans le cas du PBS/PLA 50/50. Cependant, la présence de Joncryl dans le mélange permet de conserver un bon allongement à la rupture plus longtemps grâce aux allongements de chaîne qui permettent de s'éloigner de la masse molaire critique (cf. Chapitre 2). L'analyse des mélanges PBS/PBT avec Joncryl ne permet pas quant à elle de conclure car l'allongement à la rupture de départ des échantillons était déjà très faible. L'allongement à la rupture du PBT est conservé pendant les 56 jours de vieillissement, traduisant une faible dégradation hydrolytique du matériau comme l'avait montré l'évolution de la viscosité réduite en solution.

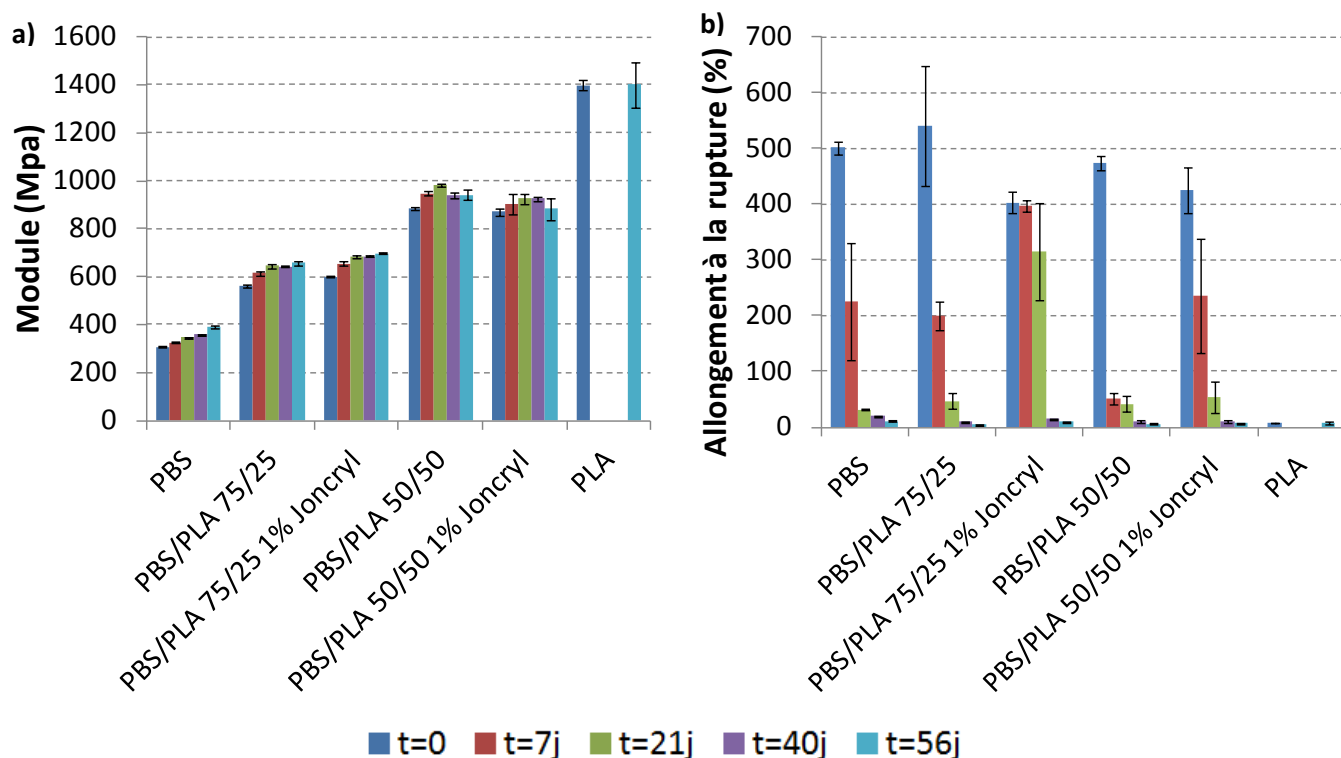


Figure 40 Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/PLA à 40°C, 100% HR
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

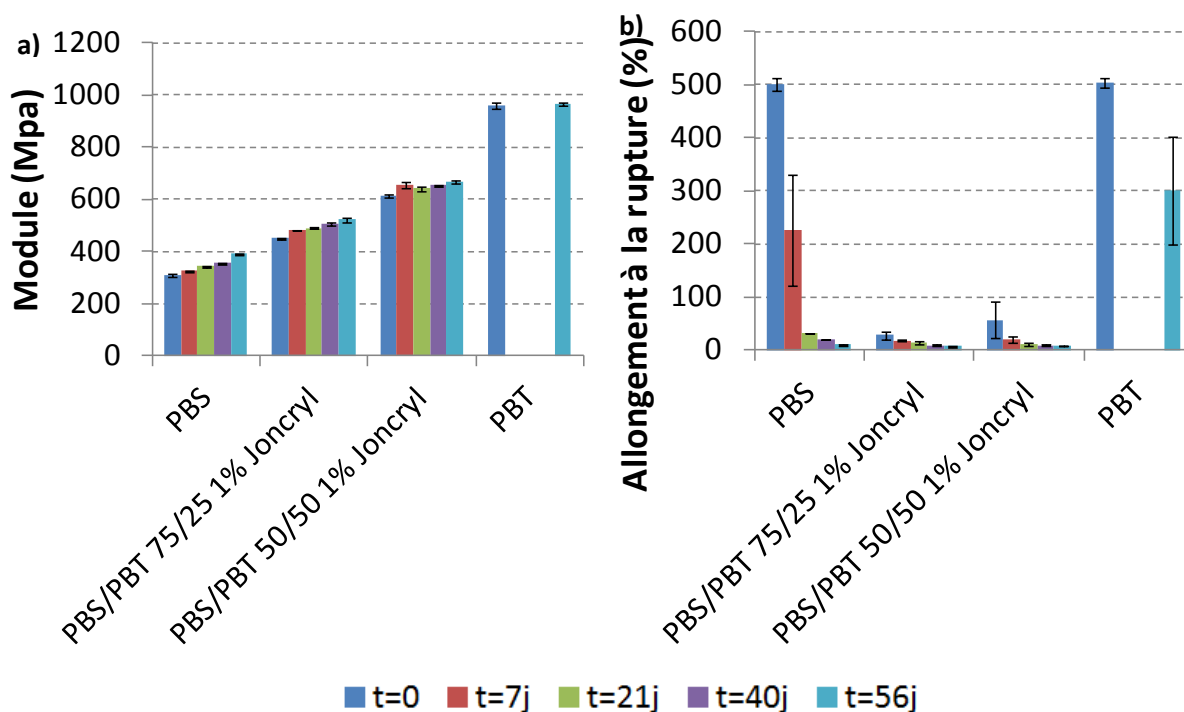


Figure 41 Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/PBT à 40°C, 100% HR
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

5. Conclusion

Les mélanges de polyesters du PBS avec le PLA et le PBT ont été analysés à différentes échelles. L'étude à l'échelle du laboratoire a permis de mettre en évidence la présence ou non de réactions d'échange entre les polyesters. Dans le cas des mélanges PBS/PLA, ces réactions n'ont pas été observées, quelle que soit la proportion de PLA dans le mélange, principalement dû à une température de mélange de 180°C trop basse. Au contraire, les mélanges PBS/PBT ont montré la présence de réaction d'échange, observées après 105 minutes de mélange à 250°C. Ces réactions se sont révélées plus nombreuses dans le cas des mélanges en proportions 50/50 conduisant à un mélange très compatibilisé. Cependant, la dégradation du PBS a pu être mise en évidence à cette température, se traduisant par un allongement à la rupture très faible des éprouvettes injectées, mais pouvant être limitée par l'ajout de Joncryl. Les propriétés mécaniques des mélanges se sont révélées très intéressantes pour améliorer la rigidité du PBS, tout en conservant un allongement à la rupture important dans le cas des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT avec Joncryl.

Le transfert de ces mélanges à l'échelle pilote a mis en évidence des irrégularités du jonc en sortie d'extrudeuse difficiles à éliminer en jouant seulement sur les paramètres d'extrusion, puis éliminés avec l'ajout de 1% en masse de Joncryl dans chaque mélange. Les propriétés mécaniques obtenues dans le cas des mélanges PBS/PLA ont confirmé celles qui avaient été établies à plus petite échelle et la présence de Joncryl n'a pas eu d'impact sur ces propriétés. Cependant, le Joncryl qui avait permis d'améliorer l'allongement à la rupture des mélanges PBS/PBT à l'échelle du laboratoire n'a pas conservé cette amélioration à plus grande échelle. En effet, le PBS a subi une dégradation trop importante par les procédés d'extrusion puis d'injection à 250°C. Une perspective de ce travail pourrait être de mettre en œuvre ce mélange exclusivement sous azote ou de réaliser le mélange 75/25 en réacteur puis essayer d'injecter à 180°C pour ne pas dégrader le PBS.

L'étude de la dégradation hydrolytique a montré que la présence de PLA engendrait peu d'améliorations de la stabilité du PBS et que celle-ci était détériorée en présence de Joncryl par rapport au PBS. Néanmoins, le Joncryl permettant d'augmenter la masse molaire initiale du mélange, les propriétés mécaniques ont pu être conservées plus longtemps. La présence de PBT apporte au contraire une meilleure stabilité au mélange, même en présence de Joncryl, mais n'a pas pu être mise en évidence au niveau des propriétés mécaniques qui étaient faibles initialement.

IV. Conclusion du chapitre 4

Un tableau récapitulatif des modifications apportées aux propriétés mécaniques et à la vitesse de dégradation hydrolytique permet d'avoir une vision plus globale de l'influence de chaque charge ou polyester incorporé par voie mélange. Dans l'optique de limiter l'hydrolyse, l'incorporation de carbonate de calcium sera la solution la plus efficace. Pour améliorer significativement le module tout en conservant un bon allongement à la rupture, un mélange avec le PLA sera le plus adéquat.

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Vitesse de dégradation
PBS CaCO ₃	↗	↘	=	↘↘
PBS Talc	↗↗	↗	↘↘	↘↘
PBS PLA	↗↗	↗	=	=
PBS/PBT	↗	↗	↘↘	↘↘

Références bibliographiques

1. McGenity, P.M., *et al.*, *Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength*. Polymer, 1992. **33**(24): p. 5215-5224.
2. de Medeiros, E.S., *et al.*, *Nucleating Effect and Dynamic Crystallization of a Poly(propylene)/Talc System*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001. **66**(2): p. 523-531.
3. Whaling, A., R. Bhardwaj, and A.K. Mohanty, *Novel Talc-Filled Biodegradable Bacterial Polyester Composites*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(22): p. 7497-7503.
4. Guerrica-Echevarría, G., J.I. Eguiazábal, and J. Nazábal, *Influence of molding conditions and talc content on the properties of polypropylene composites*. European Polymer Journal, 1998. **34**(8): p. 1213-1219.
5. El-Midany, A. and S. Ibrahim, *The effect of mineral surface nature on the mechanical properties of mineral-filled polypropylene composites*. Polymer Bulletin (Berlin), 2010. **64**(4): p. 387-399.
6. Murphy, J., *Additives for Plastics Handbook*. 2001: Elsevier Science.
7. Kotliar, A.M., *Interchange reactions involving condensation polymers*. Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews, 1981. **16**(1): p. 367-395.
8. Wang, L.-H., *et al.*, *Thin-layer chromatography of copolyesters from blends of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate*. Journal of Macromolecular Science, Part B, 1990. **29**(2-3): p. 171-183.
9. Hovenkamp, S.G., *Kinetic aspects of catalyzed reactions in the formation of poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1971. **9**(12): p. 3617-3625.
10. Carduner, K.R., *et al.*, *Studies on the role of organophosphites in polyester blends: I. ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 1990. **40**(5-6): p. 963-975.
11. Cheung, M.F., *et al.*, *Studies on the role of organophosphites in polyester blends: II. The inhibition of ester-exchange reactions*. Journal of Applied Polymer Science, 1990. **40**(5-6): p. 977-987.
12. Kowalewski, T. and A. Galeski, *Influence of chalk and its surface treatment on crystallization of filled polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, 1986. **32**(1): p. 2919-2934.
13. Papageorgiou, G.Z., D.S. Achilias, and D.N. Bikiaris, *Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2007. **208**(12): p. 1250-1264.
14. Fuad, M.Y.A., *et al.*, *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites - effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibiliser*. eXPRESS Polymer Letters, 2010. **4**(10): p. 611-620.
15. Velasco, J.I., J.A. De Saja, and A.B. Martínez, *Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **61**(1): p. 125-132.
16. Sinha Ray, S., *et al.*, *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 3. High-Performance Biodegradable Materials*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(7): p. 1456-1465.
17. Sinha Ray, S., *et al.*, *New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology*. Polymer, 2003. **44**(3): p. 857-866.
18. Sinha Ray, S., *et al.*, *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties*. Macromolecules, 2002. **35**(8): p. 3104-3110.

19. Gao, W., et al., *Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal stability*. Powder Technology, (0).
20. Tracy, M.A., et al., *Factors affecting the degradation rate of poly(lactide-co-glycolide) microspheres in vivo and in vitro*. Biomaterials, 1999. **20**(11): p. 1057-1062.
21. Giannelis, E.P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications*. Applied Organometallic Chemistry, 1998. **12**(10-11): p. 675-680.
22. Yano, K., A. Usuki, and A. Okada, *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(11): p. 2289-2294.
23. Eersels, K.L.L. and G. Groeninckx, *Influence of interchange reactions on the crystallization and melting behaviour of polyamide blends as affected by the processing conditions*. Polymer, 1996. **37**(6): p. 983-989.
24. Eersels, K.L.L. and G. Groeninckx, *Thermal analysis of polyamide blends as obtained by reactive melt-extrusion: Influence of blend composition on crystallization and melting behavior*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **63**(5): p. 573-580.
25. Lenz, R.W. and S. Go, *Crystallization-induced reactions of copolymers. III. Ester interchange reorganization of poly(cis/trans-1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1973. **11**(11): p. 2927-2946.
26. Fakirov, S., M. Sarkissova, and Z. Denchev, *Sequential reordering in condensation copolymers, 1. Melting- and crystallization-induced sequential reordering in immiscible blends of poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate or polyarylate*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1996. **197**(9): p. 2837-2867.
27. Fakirov, S., M. Sarkissova, and Z. Denchev, *Sequential reordering in condensation copolymers, 3. Miscibility-induced sequential reordering in random copolyesteramides*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1996. **197**(9): p. 2889-2907.
28. Andresen, E. and H.G. Zachmann, *Studies of miscibility, transesterification and crystallization in blends of poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate)*. Colloid and Polymer Science, 1994. **272**(11): p. 1352-1362.
29. Takeda, Y. and D.R. Paul, *Phase homogenization of mixtures of poly(m-xylene adipamide) and nylon 6 by interchange reactions*. Polymer, 1991. **32**(15): p. 2771-2778.
30. Takeda, Y. and D.R. Paul, *The effect of physical interactions on melt-phase homogenization of mixtures of poly(m-xylene adipamide) with aliphatic polyamides induced by interchange reactions*. Polymer, 1992. **33**(18): p. 3899-3907.
31. Zheng, W.-g., et al., *Studies on the transesterification of polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blends. I: Mechanisms and extent of reaction*. Polymer International, 1994. **34**(3): p. 301-306.
32. Porter, R.S. and L.-H. Wang, *Compatibility and transesterification in binary polymer blends*. Polymer, 1992. **33**(10): p. 2019-2030.
33. Park, S.S., S.H. Chae, and S.S. Im, *Transesterification and crystallization behavior of poly(butylene succinate)/poly(butylene terephthalate) block copolymers*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1998. **36**(1): p. 147-156.
34. Kim, Y.J. and O.O. Park, *Miscibilities and rheological properties of poly(butylene succinate)-poly(butylene terephthalate) blends*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **72**(7): p. 945-951.
35. Yokohara, T. and M. Yamaguchi, *Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS*. European Polymer Journal, 2008. **44**(3): p. 677-685.
36. Shibata, M., Y. Inoue, and M. Miyoshi, *Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(l-lactide) with poly(butylene succinate-co-l-lactate) and poly(butylene succinate)*. Polymer, 2006. **47**(10): p. 3557-3564.

37. Denchev, Z., et al., *Sequential reordering in condensation copolymers, 4. Crystallization-induced sequential reordering in poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate copolymers as revealed by the behavior of the amorphous phases*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1998. **199**(2): p. 215-221.
38. Ignatov, V.N., et al., *PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 1. Chemical structure and physical properties of 5050 blends*. Polymer, 1997. **38**(1): p. 195-200.
39. Bandyopadhyay, G.G., et al., *Dynamic properties of NR/EVA polymer blends: Model calculations and blend morphology*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **72**(2): p. 165-174.
40. Bandyopadhyay, G.G., et al., *Viscoelastic behavior of polypropylene/nitrile rubber thermoplastic elastomer blends: Application of Kerner's models for reactively compatibilized and dynamically vulcanized systems*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(8): p. 1417-1432.
41. Rösch, J., *Modeling the mechanical properties in polypropylene/polyamide-6 blends with core shell morphology*. Polymer Engineering and Science, 1995. **35**(24): p. 1917-1922.
42. Mazich, K.A., et al., *Mean field calculations of the dynamic mechanical properties of two-phase elastomer blends: Included particles in a matrix phase*. Journal of Applied Polymer Science, 1989. **37**(7): p. 1877-1888.
43. Poomalai, P., T.O. Varghese, and Siddaramaiah, *Investigation on thermoplastic co-poly(ether-ester) elastomer toughened poly(methylmethacrylate) blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **109**(6): p. 3511-3518.
44. Bastioli, C., I. Guanella, and G. Romano, *Effects of water sorption on the physical properties of PET, PBT, and their long fibers composites*. Polymer Composites, 1990. **11**(1): p. 1-9.

Chapitre 5

Optimisation des propriétés du poly(butylène succinate)

Sommaire

I.	Introduction.....	214
II.	Formulation à partir du copolymère statistique à base de Pripol.....	214
1.	Matériaux utilisés et mise en œuvre.....	214
2.	Propriétés des matériaux mis en œuvre	215
a.	Viscosité réduite	215
b.	Propriétés thermiques.....	215
c.	Propriétés mécaniques.....	217
d.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	217
3.	Conclusion du mélange PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO ₃	219
III.	Formulation à partir des mélanges PBS/PLA.....	220
1.	Matériaux utilisés et mise en œuvre.....	220
2.	Propriétés des matériaux mis en œuvre	220
a.	Viscosité réduite	220
b.	Propriétés thermiques.....	222
c.	Propriétés mécaniques.....	223
d.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	223
3.	Conclusion sur les mélanges PBS/PLA 75/25 1%Joncryl 5%CaCO ₃	226
IV.	Conclusion du chapitre 5.....	226

I. Introduction

Les chapitres précédents ont révélé des pistes intéressantes pour pouvoir améliorer la stabilité du PBS face à l'hydrolyse et améliorer ses propriétés mécaniques. L'objectif de ce chapitre est de combiner les éléments les plus prometteurs et de les tester au niveau des propriétés mécaniques et face à l'hydrolyse.

II. Formulation à partir du copolymère statistique à base de Pripol

Le chapitre 3 a mis en évidence l'efficacité de la modification du PBS à base de 10% molaires de Pripol face à la dégradation hydrolytique. En effet, ce monomère à chaînes alkyles latérales permet d'augmenter l'hydrophobie du PBS. Cependant, l'incorporation de ce motif souple dans les chaînes du PBS, accompagné de la diminution du taux de cristallinité, diminue les propriétés mécaniques du matériau dans la mesure où il diminue significativement le module d'Young, passant de 260 à 125 MPa. L'objectif de cette étude est alors d'améliorer les propriétés du copolymère PBS/Pripol tout en conservant une bonne stabilité face à l'hydrolyse.

1. Matériaux utilisés et mise en œuvre

Le PBS de référence utilisé dans cette étude est un PBS synthétisé sur le réacteur pilote en utilisant 400 ppm de titane comme catalyseur. Le copolymère statistique PBS 10% molaires de Pripol a également été synthétisé sur le réacteur pilote dans les mêmes conditions, comme décrit dans le chapitre 3.

Le carbonate de calcium utilisé est l'Hydrocarb 75T de chez Omya et l'agent multifonctionnel est le Joncryl ADR 4368 (BASF).

La formulation choisie a été réalisée à partir du copolymère statistique PBS 10% molaires de Pripol, auquel ont été ajoutés 1% massique de Joncryl afin d'augmenter la masse molaire du matériau et 30% massiques de carbonate de calcium dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques en conservant une bonne ductilité et en améliorant encore la stabilité face à l'hydrolyse. Cette formulation sera dénommée PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30% CaCO₃ dans la suite de ce chapitre.

Cette formulation a été réalisée à l'échelle pilote à 180°C à l'aide d'une extrudeuse Clextral (Annexe 1) en une étape, après avoir prémélangé manuellement les différents constituants du mélange, puis injectée sur une presse pilote.

2. Propriétés des matériaux mis en œuvre

a. Viscosité réduite

La mesure de la viscosité réduite, reflétant la masse molaire du matériau, a été mesurée après les étapes d'extrusion et d'injection. On constate que la viscosité réduite de la formulation PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO₃ est assez faible, 152 mL/g, alors que la présence de Joncryl aurait dû allonger les chaînes du copolymère PBS 10%Pripol et conduire à un matériau de masse molaire plus élevée. Par exemple, nous avons constaté que le PBS Enpol 4560J avec 1% de Joncryl avait vu sa viscosité réduite augmenter de 182 à 251 mL/g dans des conditions de mise en œuvre similaires. Ces observations permettent tout d'abord de mettre en évidence le fait que le copolymère PBS 10%Pripol utilisé, qui avait été synthétisé plusieurs mois avant sa mise en œuvre, a subi une dégradation hydrolytique au cours du stockage mais aussi que le Joncryl n'a pas pu jouer son rôle d'allongeur de chaîne. Le carbonate de calcium présent dans le milieu a probablement neutralisé les fins de chaînes acide du copolymère PBS 10%Pripol et par conséquent empêché le Joncryl de réagir avec ces fonctions.

Pour valider cette hypothèse, un essai de mise en œuvre du PBS Enpol 4560J avec 1% massique de Joncryl et 30% massiques de carbonate de calcium a été réalisé. La viscosité réduite de cette formulation après extrusion en une étape et injection à 180°C est de 175 mL/g au lieu de 251 mL/g sans carbonate de calcium, validant l'hypothèse établie. Une solution envisageable pour éviter ce phénomène serait de réaliser l'extrusion en deux étapes, la première visant à allonger les chaînes de copolymère avec le Joncryl et la seconde à incorporer le carbonate de calcium dans la formulation.

b. Propriétés thermiques

Une analyse ATG réalisée sur le PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO₃ sous air a permis de connaître la proportion réelle en carbonate de calcium dans le matériau, qui s'élève à 35% massiques.

Des analyses DSC ont également été menées sur le PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO₃ et comparées à celles déjà réalisées sur le PBS et le copolymère PBS 10% Pripol afin de pouvoir comparer le comportement de chacun. La Figure 1 montre les profils de courbes obtenues en DSC et le Tableau 1 récapitule les différentes caractéristiques thermiques. La seconde montée en température du PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO₃ montre des caractéristiques similaires au copolymère PBS 10% Pripol, c'est-à-dire une diminution de la température de fusion et du taux de cristallinité, non compensée par l'introduction du carbonate de calcium, comme cela avait pu être constaté dans le

chapitre 4. Un double pic de fusion apparaît dans le cas du PBS 10%Pripol 1%Joncryn 30%CaCO₃ comme cela avait été observé dans le chapitre 3 avec l'introduction de Joncryn dans le PBS. Lors de la descente en température, une augmentation importante de la température de cristallisation est observée, passant de 32°C pour le PBS 10% Pripol à 71°C pour le PBS 10%Pripol 1%Joncryn 30%CaCO₃. Cette augmentation peut être attribuée au Joncryn, comme cela avait été observé dans le chapitre 3, et/ou à un effet nucléant du carbonate de calcium qui apparaîtrait lorsque la cristallisation du polymère est très lente, comme cela est le cas pour le copolymère PBS 10% Pripol.

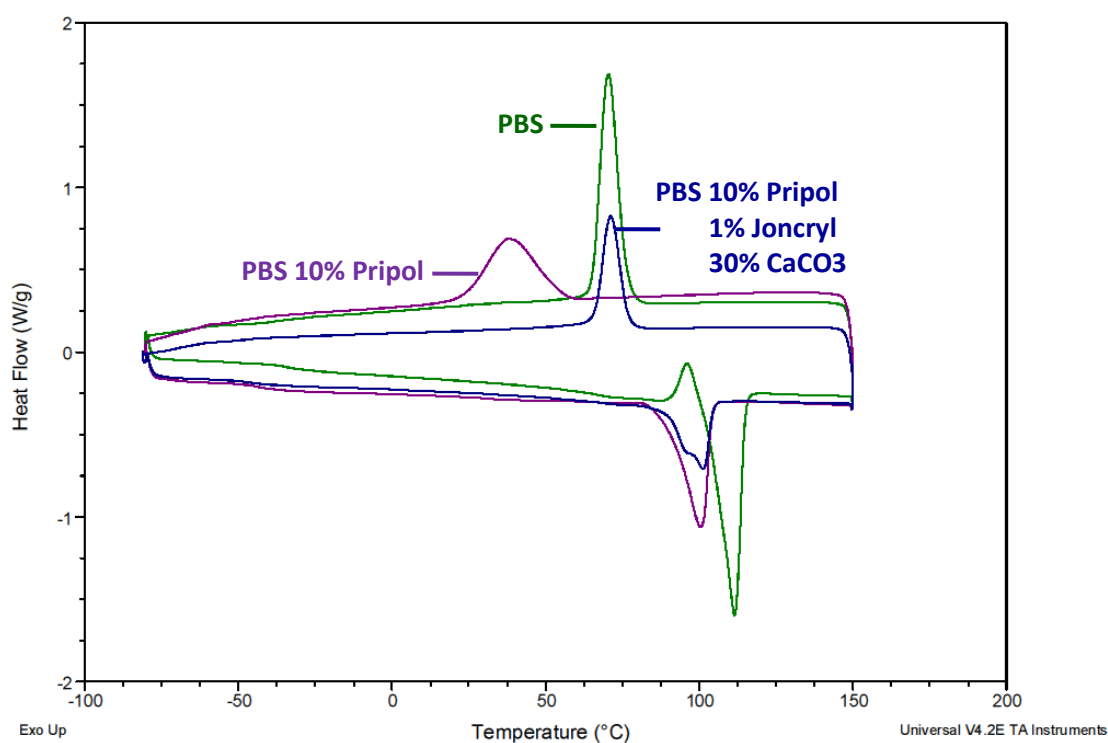


Figure 1 Comparaison des courbes DSC du PBS, du copolymère PBS 10% molaire Pripol et du mélange PBS 10% molaire Pripol, 1% massique Joncryn et 30% massiques CaCO₃ – Représentation de la descente et de la deuxième montée en température

Tableau 1 Caractéristiques thermiques du PBS, du copolymère PBS 10% molaire Pripol et du mélange PBS 10% molaire Pripol, 1% massique Joncryn et 30% massiques CaCO₃

	η_{red} (mL/g)	2 ^{ème} montée				Descente		
		Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Xc (%)
PBS	192	-35	112	60	28	70	61	29
PBS 10%Pripol	163	-44	101	46	22	32	46	22
PBS 10%Pripol 1%Joncryn 30%CaCO ₃	152	-46	101	29	20	71	29	20

c. Propriétés mécaniques

Des essais de traction réalisés selon les conditions présentées en annexe 1 ont permis d'évaluer les propriétés mécaniques en traction des matériaux mis en œuvre. Le Tableau 2 récapitule les données obtenues ainsi que celles qui avaient été obtenues dans le cas du copolymère statistique PBS 10%Pripol dans le chapitre 3.

Tableau 2 Propriétés mécaniques du PBS, du copolymère PBS 10% molaire Pripol et du mélange PBS 10% molaire Pripol, 1% massique Joncryl et 30% massique CaCO_3

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	280	32	57	1200
PBS 10%Pripol	130	15	24	760
PBS 30% CaCO_3	460	24	31	530
PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30% CaCO_3	250	18	18	320

L'utilisation de 30% massiques de carbonate de calcium permet d'améliorer significativement les propriétés du copolymère statistique PBS 10% Pripol. En effet, le module d'Young passe de 127 à 249 MPa et permet de retrouver les propriétés du PBS. On constate que l'allongement à la rupture est cependant inférieur à celui du copolymère statistique PBS 10% Pripol, principalement dû à une dégradation hydrolytique du copolymère entre le moment de la synthèse et de la mise en œuvre, comme cela a été observé avec la viscosité réduite. La contrainte au seuil n'est pas améliorée par rapport au PBS 10%Pripol ce qui ne va pas dans le bon sens. C'est ce que nous avons déjà constaté avec le carbonate de calcium.

d. Etude de la dégradation hydrolytique

La dégradation hydrolytique du PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30% CaCO_3 a été suivie après vieillissement à 40°C / 100% HR. La Figure 2 récapitule les résultats obtenus pour le PBS, le PBS 10%Pripol (résultats présentés dans le chapitre 3) et le PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30% CaCO_3 . L'amélioration de la stabilité face à l'hydrolyse qui avait été constatée en présence de 10% molaires de Pripol est encore plus accentuée avec la présence du carbonate de calcium. Ces résultats montrent qu'en plus du caractère hydrophobe apporté par le Pripol 1009, le carbonate de calcium neutralise les fonctions acide du copolymère.

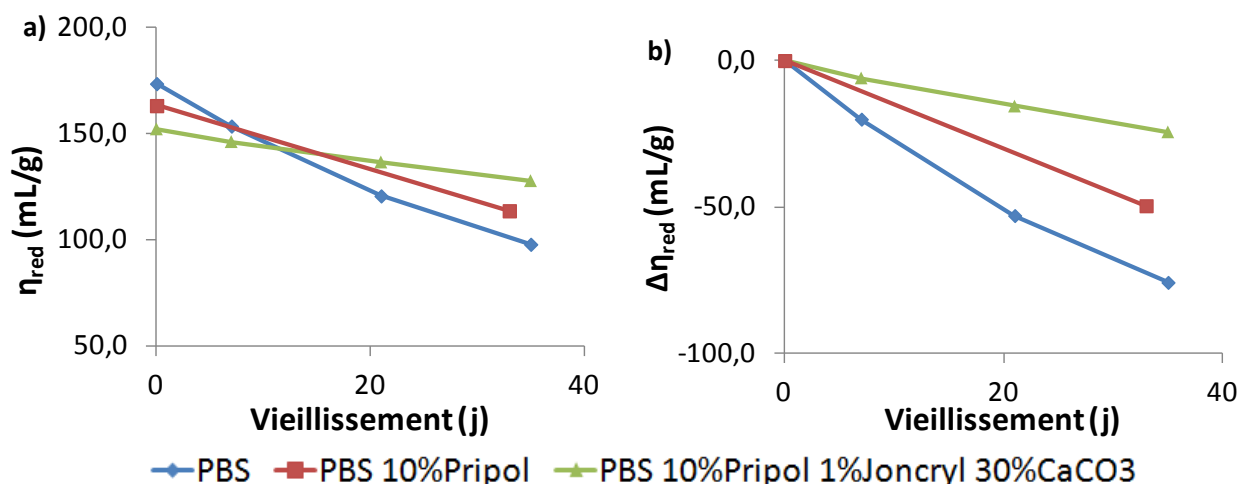


Figure 2 Evolution de la viscosité réduite (a) et de la variation de viscosité réduite (b) en fonction du temps de vieillissement à 40°C / 100% HR pour le PBS, le copolymère PBS 10% molaire Pripol et le mélange PBS 10% molaire Pripol, 1% massique Joncryl et 30% massique CaCO₃

L'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la dégradation hydrolytique a été suivie sur des éprouvettes stockées à 40°C / 100% HR. La dégradation hydrolytique n'a pas d'influence significative sur le module d'Young. Il faut signaler que l'allongement à la rupture de départ du PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO₃ n'est pas représentatif du comportement réel du matériau car la masse molaire du copolymère PBS 10%Pripol qui a été utilisé dans cette formulation avait diminué par dégradation hydrolytique au stockage du matériau. Cette masse molaire est alors proche de la masse molaire critique à partir de laquelle l'allongement à la rupture devient très faible, estimée à environ 24000 g/mol. Ce problème expérimental empêche quelque peu de tracer des conclusions définitives. Néanmoins, le PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO₃ possède un écoulement plastique pendant trois semaines contrairement au PBS, ce qui montre clairement une résistance à l'hydrolyse accrue du matériau.

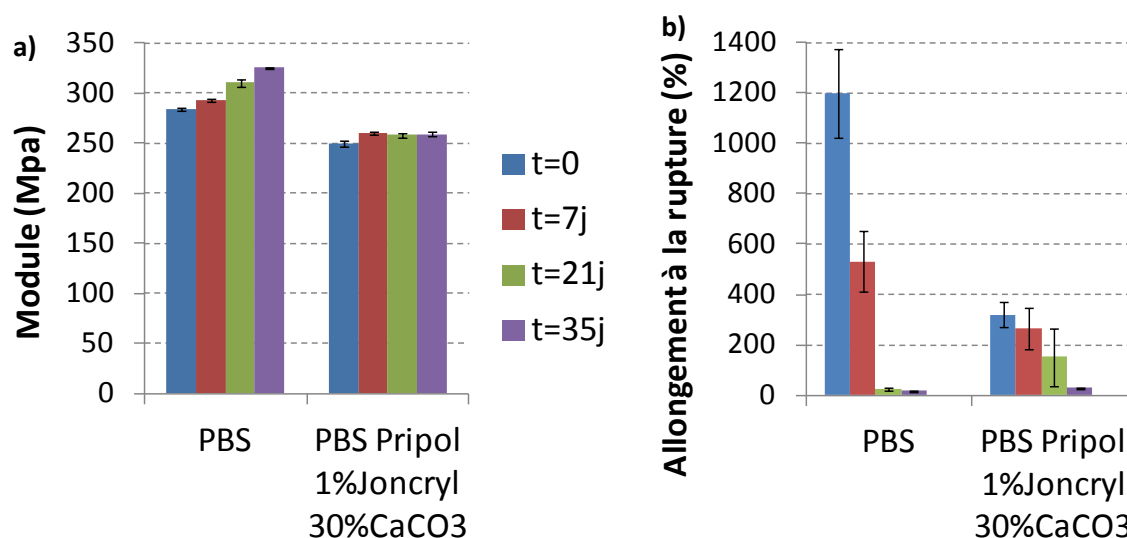


Figure 3 Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du temps de vieillissement à 40°C / 100% HR pour le PBS et le mélange PBS 10% molaire Pripol, 1% massique Joncryl et 30% massique CaCO₃ (a) Module d'Young (b) Allongement à la rupture

3. Conclusion du mélange PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO₃

Le PBS 10%Pripol 1%Joncryl 30%CaCO₃ mis en œuvre a montré une amélioration significative de la résistance face à l'hydrolyse par rapport au PBS 10%Pripol, grâce à l'introduction de carbonate de calcium dans le matériau. Cependant, l'amélioration de la stabilité des propriétés mécaniques dans le temps n'a pu être évaluée que partiellement car le copolymère PBS 10% molaire Pripol utilisé présentait des propriétés mécaniques initiales détériorées par son stockage. Afin de confirmer l'amélioration de la stabilité, il faudrait synthétiser un copolymère PBS 10%Pripol « neuf » avec une masse molaire plus élevée. Comme cela a également été constaté, le Joncryl n'a pas pu jouer son rôle d'allongeur de chaîne lors de la mise en œuvre du matériau, dû à la neutralisation des fonctions acide réactives du copolymère avec le carbonate de calcium. Afin de palier ce problème, la mise en œuvre devrait être réalisée en deux étapes successives, la première consisterait à réaliser les allongements de chaînes par extrusion du copolymère PBS 10%Pripol avec les 1% massique de Joncryl, puis de réextruder le matériau formé en incorporant le carbonate de calcium dans la formulation. Une extrudeuse suffisamment longue pourrait permettre de réaliser les deux étapes en une seule fois.

III. Formulation à partir des mélanges PBS/PLA

Le chapitre 4 a mis en évidence l'amélioration importante des propriétés mécaniques du PBS par l'incorporation de PLA. Les mélanges avaient été mis en œuvre en présence de 1% massique de Joncryl de façon à améliorer la stabilité du mélange. Cependant, la stabilité des mélanges face à l'hydrolyse n'était pas améliorée significativement, seule une conservation des propriétés mécaniques avait pu être observée grâce à la présence de Joncryl qui avait conduit à des allongements de chaînes. L'idée ici est d'ajouter du carbonate de calcium.

1. Matériaux utilisés et mise en œuvre

Les PBS et PLA utilisés dans cette étude sont des polymères commerciaux déjà utilisés précédemment et dont les caractéristiques sont présentées dans le chapitre 4. Il s'agit du PBS Enpol 4560J de Ire Chemical et du PLA INGEO 3251D de Natureworks. Le carbonate de calcium utilisé est l'Hydrocarb 75T d'Omya et l'agent multifonctionnel est le Joncryl ADR 4368 de BASF.

Le mélange PBS/PLA 75/25 avec 1% massique de Joncryl et 5% massiques de CaCO_3 a été mis en œuvre sur extrudeuse Clextral à 180°C puis injecté sur presse pilote selon deux protocoles différents.

- ✓ Le premier mode opératoire a consisté à réaliser le mélange en une seule étape en prémélangeant les différents matériaux manuellement. Il est intéressant de noter que visuellement, nous avons constaté que le carbonate de calcium se fixe préférentiellement sur les granulés de PLA lors du prémélange manuel de ce procédé en une étape.
- ✓ Le second a consisté à réaliser le mélange en deux extrusions distinctes, la première faisant réagir le PBS, le PLA et 1% massique de Joncryl et la seconde permettant l'incorporation de 5% massiques de carbonate de calcium dans le mélange.

2. Propriétés des matériaux mis en œuvre

a. Viscosité réduite

La viscosité réduite permet de mettre en évidence les allongements de chaînes qui peuvent avoir lieu en présence de Joncryl. Les valeurs obtenues pour le mélange réalisé selon les deux modes opératoires différents sont comparées à celles du PBS, du PLA, du mélange PBS/PLA 75/25 et du mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryl (cf. Tableau 3). Pour le procédé en une étape, on constate que la viscosité réduite de 211 mL/g est inférieure à celle obtenue pour le mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryl (sans carbonate de calcium) de 247 mL/g mais tout de même significativement supérieure

à celle du mélange PBS/PLA 75/25 s'élevant à 167 mL/g. Ces observations montrent que, lors du procédé en une étape, le Joncryl a augmenté la viscosité réduite du mélange mais de façon moins importante que sans la présence de carbonate de calcium. Le carbonate de calcium limite donc l'allongement de chaîne du PBS et du PLA en neutralisant les fins de chaînes acide. Le procédé en deux étapes a pour objectif de limiter ce phénomène, cependant la viscosité réduite obtenue est de 194 mL/g, donc inférieure à celle obtenue pour le procédé en une étape. Ce phénomène pourrait refléter que, comme observé visuellement, le carbonate de calcium va préférentiellement se rapprocher du PLA dans le mélange dans le cas du procédé en une étape, et n'empêche pas la réaction entre le Joncryl et le PBS pendant l'extrusion et pendant l'injection, et permet alors d'augmenter la masse molaire globale (car le PBS a une viscosité réduite de départ plus élevée que le PLA). Dans le cas du procédé en deux étapes, le Joncryl peut réagir à la fois avec le PBS et le PLA mais le carbonate de calcium ajouté par la suite empêche les réactions qui pourraient avoir lieu lors de l'injection.

Tableau 3 Récapitulatif des valeurs de viscosité réduite du PBS, du PLA, du mélange PBS/PLA 75/25, du mélange PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryl et des mélanges PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryl 5% massique CaCO₃ en une et deux étapes. Viscosité mesurée sur les éprouvettes après extrusion et injection.

	Viscosité réduite (mL/g)
PBS	182
PLA	117
PBS/PLA 75/25	167
PBS/PLA 75/25 1%Joncryl	247
PBS/PLA 75/25 1%Joncryl 5%CaCO ₃ 1 étape	211
PBS/PLA 75/25 1%Joncryl 5%CaCO ₃ 2 étapes	194

b. Propriétés thermiques

Le taux de carbonate de calcium réel présent dans les deux mélanges réalisés a été déterminé par ATG sous air, conduisant à des pourcentages massiques de 4 et 5% en carbonate de calcium pour les mélanges réalisés en une étape et en deux étapes respectivement.

Des analyses DSC ont été réalisées afin d'étudier l'influence de l'incorporation de carbonate de calcium dans le mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryl ainsi que l'influence du procédé en une ou deux étapes. Les résultats ne montrent pas de différences significatives sur les températures caractéristiques et les enthalpies de cristallisation, comme le montre le Tableau 4. Les valeurs de cristallinité ont été calculées par rapport à la proportion réelle en PBS ou PLA, en tenant compte de la proportion réelle de carbonate de calcium, grâce à l'équation (1).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{f/c}}{\omega_{PBS/PLA} \times \Delta H_{0PBS/PLA}} \quad (1)$$

Où $\Delta H_{f/c}$ représente l'enthalpie de fusion ou de cristallisation

$\omega_{PBS} = 0,73$ ou $0,725$ pour les procédés en une et deux étapes respectivement tenant compte du taux de charge

$\omega_{PLA} = 0,23$ ou $0,225$ pour les procédés en une et deux étapes respectivement tenant compte du taux de charge

$\Delta H_{0PBS} = 210 \text{ J/g}$

$\Delta H_{0PLA} = 93 \text{ J/g}$

Tableau 4 Caractéristiques thermiques du mélange PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryl et des mélanges PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryl 5% massique CaCO_3 en une et deux étapes mesurées sur des éprouvettes après injection

	2 ^{ème} montée (PBS)				2 ^{ème} montée (PLA)				Descente (PBS)		
	T _g PBS (°C)	T _f PBS (°C)	ΔH _f PBS (J/g)	χ _c PBS (%)	T _g PLA (°C)	T _f PLA (°C)	ΔH _f PLA (J/g)	χ _c PLA (%)	T _c PBS (°C)	ΔH _c PBS (J/g)	χ _c PBS (%)
PBS/PLA 75/25 1%Joncryl	-34	113	47	30	NA	165	7	30	92	48	30
PBS/PLA 75/25 1%Joncryl 5%CaCO ₃ 1 étape	-34	113	42	27	NA	165	7	33	91	45	29
PBS/PLA 75/25 1%Joncryl 5%CaCO ₃ 2 étapes	-33	113	43	28	NA	165	6	29	92	43	28

c. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/PLA 75/25 1%Joncryn 5%CaCO₃ mis en œuvre selon les deux procédés d'extrusion ont été comparées à celles des différents mélanges établis dans les chapitres précédents. Les mesures montrent que l'incorporation de 5% massiques de carbonate de calcium dans les mélanges PBS/PLA 75/25 1%Joncryn ne modifie pas les valeurs caractéristiques du matériau, et ce quel que soit le mode opératoire en une ou deux étapes. La formulation PBS/PLA 75/25 1%Joncryn 5%CaCO₃ permet donc d'atteindre les propriétés mécaniques souhaitées.

Tableau 5 Caractéristiques mécaniques du PBS, du PLA, du mélange PBS/PLA 75/25, du mélange PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryn et des mélanges PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryn 5% massique CaCO₃ en une et deux étapes

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	310	37	43	500
PLA	1400	69	69	7
PBS/PLA 75/25	560	35	42	540
PBS/PLA 75/25 1%Joncryn	600	40	48	400
PBS/PLA 75/25 1%Joncryn 5%CaCO ₃ 1 étape	580	39	43	430
PBS/PLA 75/25 1%Joncryn 5%CaCO ₃ 2 étapes	550	39	43	390

d. Etude de la dégradation hydrolytique

L'objectif principal de l'incorporation de 5% massiques de carbonate de calcium dans le mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryn est de limiter la dégradation hydrolytique. Celle-ci a tout d'abord été suivie à travers la mesure de la viscosité réduite sur des éprouvettes stockées à 40°C / 100% HR et comparée au PBS et au mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryn. Le chapitre 4 avait mis en évidence que le Joncryn accélérât la dégradation hydrolytique du PBS, même dans le mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryn. Les mélanges PBS/PLA 75/25 1%Joncryn 5%CaCO₃ mis en œuvre selon les deux protocoles présentent des profils de dégradation différents. La formulation mise en œuvre en une étape limite

peu la dégradation hydrolytique du PBS, seule une légère amélioration est observée par l'incorporation de carbonate de calcium par rapport au mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryn. Au contraire, lorsque la formulation est mise en œuvre en deux étapes, une amélioration significative de la stabilité face à l'hydrolyse est observée. Ces observations confirment le fait que le carbonate de calcium interagit préférentiellement avec le PLA lorsque l'extrusion est réalisée en une étape et ne permet pas de limiter la dégradation du PBS, alors qu'il est réparti uniformément dans le matériau lorsque l'extrusion est réalisée en deux étapes.

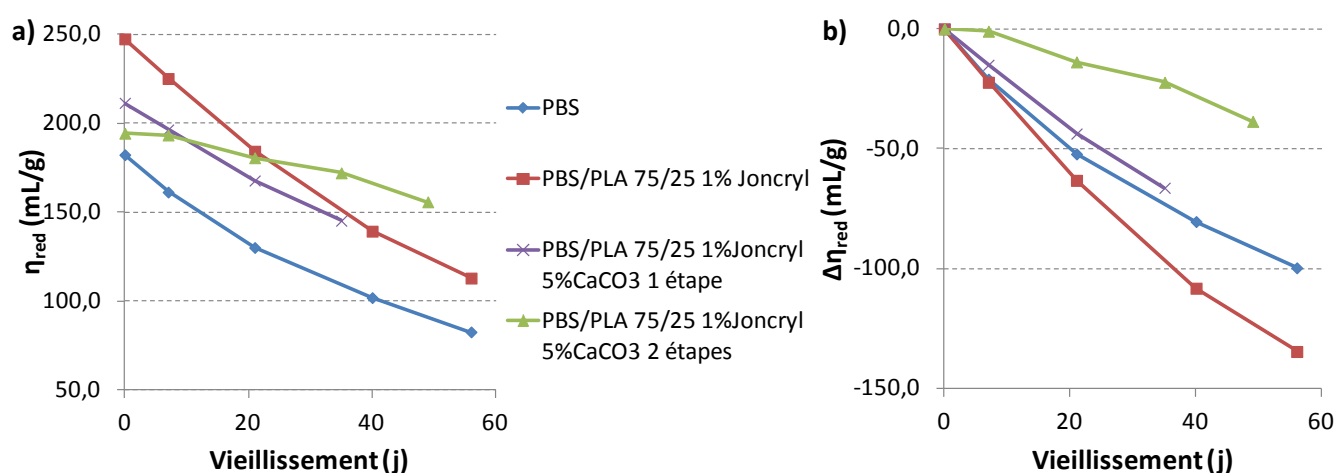


Figure 4 Evolution de la viscosité réduite (a) et de la variation de viscosité réduite (b) en fonction du temps de vieillissement à 40°C / 100% HR pour le PBS, le mélange PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryn et les mélanges PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryn 5% massique CaCO₃ en une et deux étapes

L'évolution des propriétés mécaniques des matériaux formulés avec le vieillissement à 40°C / 100% HR a été suivie et comparée à celle du PBS et du mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryn. Les valeurs représentées à 35 jours pour le PBS et le mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryn sont en réalité celles à 40 jours car les mesures n'avaient pas été effectuées à 35 jours mais les valeurs sont proches de la réalité, le comportement des éprouvettes étant fragile à ce stade de vieillissement pour ces matériaux. On peut constater que l'incorporation de carbonate de calcium dans le mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryn par le procédé en une étape ne permet pas d'améliorer la stabilité de ce mélange. En effet, il n'y a plus d'écoulement plastique au bout de 35 jours de vieillissement. Au contraire, le procédé réalisé en deux étapes améliore significativement la stabilité face à l'hydrolyse et conserve de bonnes propriétés mécaniques pendant 35 jours de vieillissement à 40°C / 100% HR. Cette amélioration pourrait être encore plus visible en augmentant la masse molaire initiale du mélange.

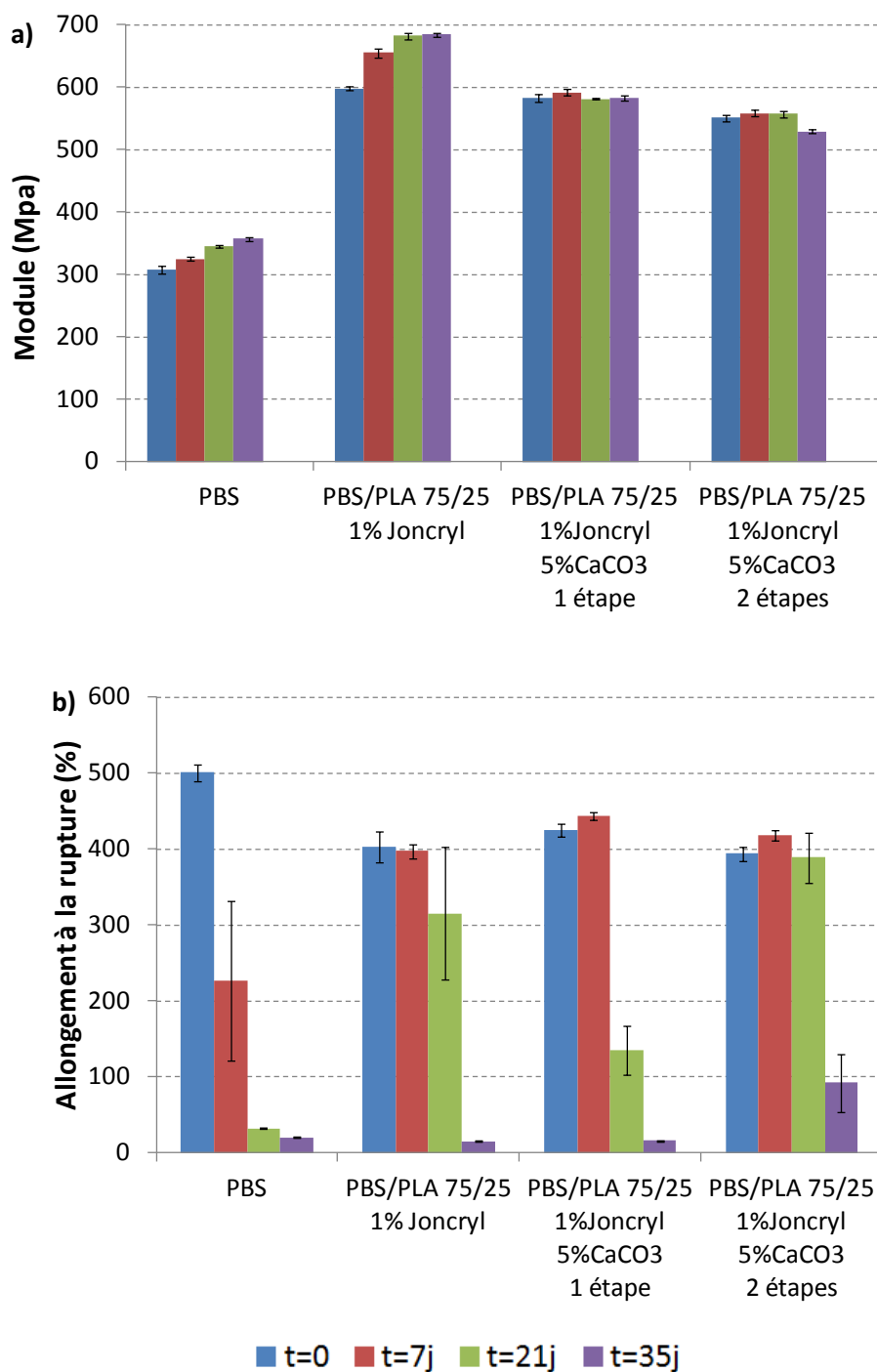


Figure 5 Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement à 40°C / 100% HR pour le PBS, le mélange PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryl et les mélanges PBS/PLA 75/25 1% massique Joncryl 5% massique CaCO₃ en une et deux étapes (a) Module d'Young (b) Allongement à la rupture

3. Conclusion sur les mélanges PBS/PLA 75/25 1%Joncryn 5%CaCO₃

Le mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryn 5%CaCO₃ réalisé en deux étapes a révélé une amélioration significative de la stabilité face à l'hydrolyse par rapport au PBS et au mélange PBS/PLA 75/25 1%Joncryn, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, la masse molaire initiale du mélange pourrait être augmentée en adoptant un profil d'extrusion différent ou en augmentant la température à 200°C afin de favoriser les réactions entre le Joncryn et les fonctions acide du PLA et du PBS sans trop dégrader le PBS, avant d'incorporer les 5% de carbonate de calcium. Cette méthode permettrait de s'éloigner encore plus de la masse molaire critique à partir de laquelle l'allongement à la rupture devient très faible et permettrait alors de conserver de bonnes propriétés mécaniques encore plus longtemps.

IV. Conclusion du chapitre 5

Ce chapitre a mis en évidence des méthodes efficaces pour limiter la dégradation hydrolytique du PBS, par combinaison des solutions les plus intéressantes établies dans les chapitres précédents.

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Vitesse de dégradation
PBS 10%Pripol 1%Joncryn 30%CaCO ₃	↘	↘	↘↘
PBS/PLA 75/25 1%Joncryn 5%CaCO ₃ 2 étapes	↗↗	↗	↘↘

Les deux solutions proposées sont efficaces pour limiter la dégradation hydrolytique. La formulation PBS/PLA 75/25 1%Joncryn 5%CaCO₃ réalisée en deux étapes permet d'améliorer les propriétés mécaniques. La formulation à base de Pripol, plus ductile, conviendrait pour une application nécessitant un module faible.

Conclusion générale

Dans l'optique de remplacer les polyoléfines utilisées actuellement dans le domaine de l'emballage, l'objectif principal de ce travail a consisté à modifier le poly(butylène succinate) pour améliorer sa stabilité dans le temps et ses propriétés mécaniques.

Une première étude a consisté à étudier les mécanismes de dégradation du PBS pouvant avoir lieu lors de son stockage dans des conditions douces. Le mécanisme principal de dégradation a été identifié comme étant une réaction d'hydrolyse chimique. Cette dégradation entraîne des coupures de chaînes au niveau des fonctions ester, conduisant à la formation de fonctions acide carboxylique et alcool. Des analyses microscopiques ont permis de mettre en évidence la dégradation préférentielle dans les zones amorphes du matériau. Les paramètres environnementaux tels que la température et l'humidité jouent des rôles très importants dans cette dégradation surtout lorsqu'ils sont combinés. Le catalyseur utilisé lors de la synthèse influence également la dégradation mais son rôle n'a pas pu être identifié précisément dans la mesure où il n'a pas été possible de déterminer s'il catalysait directement la réaction de dégradation hydrolytique par son action ou indirectement en conduisant à la création de plus ou moins de fins de chaînes acide lors de la synthèse du PBS. La dégradation hydrolytique du PBS conduit à la diminution importante de la masse molaire et à la création de nombreux oligomères. On distingue notamment les oligomères cycliques issus directement de la synthèse et ceux linéaires créés par dégradation hydrolytique. Enfin, ce travail a mis en évidence l'impact de la dégradation hydrolytique sur les propriétés mécaniques, et principalement sur l'allongement à la rupture qui diminue avec l'avancement de la dégradation. Il a été possible de déterminer une masse molaire critique, évaluée à 24000 g/mol, à partir de laquelle le PBS devient fragile.

Pour pallier la dégradation hydrolytique trop rapide du PBS, des modifications chimiques ont été envisagées. Dans un premier temps, des copolymères possédant des motifs plus hydrophobes qu'un PBS classique ont été synthétisés. Deux solutions efficaces, les copolymères à base de Pripol 1009 et d'acide téréphtalique, ont permis de limiter l'hydrolyse du PBS. Le caractère hydrophobe apporté par le Pripol 1009 permet de compenser la perte de cristallinité engendrée, et la synthèse à partir d'acide téréphtalique permet d'obtenir un polymère possédant peu de fins de chaînes acide et beaucoup moins sensible à l'hydrolyse. Ces copolymères permettent d'avoir une dégradation deux et trois fois moins rapide respectivement. Dans un second temps, un blocage des fins de chaînes acide par allongement de chaîne en utilisant un agent époxy multifonctionnel, le Joncryl ADR 4368, a été

envisagé. Cette solution ne permet pas de limiter directement la dégradation hydrolytique mais, grâce aux allongements de chaînes, permet de conserver de bonnes propriétés mécaniques plus longtemps en s'éloignant de la masse molaire critique à partir de laquelle le PBS devient fragile.

Le manque de rigidité du PBS étant également un frein à son utilisation, il était important d'améliorer son module d'Young. Des mélanges par incorporation de charges minérales, le carbonate de calcium et le talc, et des mélanges avec d'autres polyesters, le PLA et le PBT, ont permis de mettre en évidence la facilité à améliorer les propriétés mécaniques du PBS. Cependant, seules les utilisations de carbonate de calcium et de PLA permettent de conserver un bon allongement à la rupture du matériau. En ajoutant 30% massiques de carbonate de calcium, le module d'Young du PBS est amélioré de 50% et l'ajout de 25 ou 50% massiques de PLA conduit à des augmentations d'environ 90 et 180% respectivement. La mise en œuvre des mélanges PBS/PLA nécessite l'utilisation d'un compatibilisant, ici le Joncryl ADR 4368, pour stabiliser les mélanges lors de l'extrusion. Le suivi de la dégradation hydrolytique des mélanges a permis de mettre en évidence l'efficacité du carbonate de calcium dès 1% massique, grâce à son action de neutralisation des fins de chaînes acide. L'utilisation de talc permet également de limiter l'hydrolyse par diminution de la perméabilité du matériau.

Des combinaisons entre les solutions les plus efficaces des différentes voies de modification ont été testées. Une première formulation concernait le mélange du copolymère du PBS à base de 10% molaires de Pripol 1009, auquel ont été ajoutés 1% massique de Joncryl ADR 4368, pour augmenter la masse molaire du copolymère et conserver les propriétés mécaniques plus longtemps, ainsi que 30% massiques de carbonate de calcium Hydrocarb 75T, afin de stabiliser encore plus efficacement le mélange face à l'hydrolyse. Cette première formule a montré une très bonne stabilité dans le temps, avec une vitesse de dégradation 2 fois moins rapide, et pourrait être améliorée en réalisant deux étapes d'extrusion successives pour que le carbonate de calcium n'empêche pas la réaction d'allongement de chaînes avec le Joncryl. Cependant, le module d'Young et la contrainte au seuil de la formule étant plus faibles que ceux du PBS, l'utilisation de ce matériau peut être compromise.

La seconde formulation optimale, réalisée à partir du mélange PBS/PLA 75/25 avec 1% massique de Joncryl ADR 4368 et 5% massiques de carbonate de calcium Hydrocarb 75T, a permis à la fois d'améliorer significativement les propriétés mécaniques du PBS, en augmentant le module d'Young de 80% tout en conservant un bon allongement à la rupture de 400%, et de réduire considérablement la sensibilité à l'hydrolyse, avec une vitesse d'hydrolyse environ 2,7 fois plus lente. Cependant, cette formule doit être réalisée en deux étapes d'extrusion pour que le Joncryl puisse jouer son rôle d'allongeur de chaînes / compatibilisant. Cette étape d'optimisation a révélé

l'importance de la démarche de formulation du PBS avec le Joncryl à adopter du fait des interactions Joncryl / charge / polymère.

Perspectives

Les perspectives les plus prometteuses concernent l'optimisation des formulations les plus efficaces.

Pour la formule à base de copolymère du PBS / 10% molaires de Pripol 1009 avec 1% massique de Joncryl ADR 4368 et 30% massiques de carbonate de calcium Hydrocarb 75T, l'objectif serait de réussir à améliorer le module d'Young et la contrainte au seuil pour avoir un matériau plus performant. On peut envisager l'ajout d'un polyester plus rigide avec une contrainte au seuil plus élevée tel que le PLA, ou l'incorporation de talc en proportion assez faible pour ne pas perdre la ductilité du matériau.

Concernant la formulation PBS/PLA 75/25 avec 1% massique de Joncryl ADR 4368 et 5% massiques de carbonate de calcium Hydrocarb 75T, l'objectif serait d'optimiser tous les paramètres d'extrusion pour pouvoir réaliser le mélange en une seule étape. Il faudrait utiliser une extrudeuse suffisamment longue pour pouvoir faire tout d'abord le mélange PBS/PLA/Joncryl puis ajouter le carbonate de calcium en fin d'extrudeuse. Il serait intéressant de modifier la température, vers 200°C, pour favoriser les réactions avec le Joncryl. Enfin, la quantité de Joncryl pourrait être optimisée pour n'utiliser que la quantité nécessaire à la compatibilisation du mélange et à la stabilisation de l'extrusion.

Il est envisageable d'essayer de réaliser le mélange PBS/PBT en proportions 75/25 en réacteur puis de l'injecter à 180°C au lieu de 250°C afin d'éviter la dégradation du PBS. L'ajout d'un diépoxy directement dans le réacteur pourrait permettre d'améliorer la compatibilité entre le PBS et le PBT.

Finalement, il serait intéressant de poursuivre l'association charge et mélange de polymère, avec le talc et le PLA par exemple car dans certaines conditions il est possible d'encapsuler le talc et de préserver l'allongement à la rupture.

Annexes

Annexe 1

Techniques expérimentales

I. Protocole de synthèse du PBS

La synthèse du PBS a été réalisée sur un réacteur de synthèse à l'échelle pilote. L'installation comprend un réacteur en acier de 7,5L accompagné d'un système de chauffe, d'un agitateur mécanique capable de mesurer le couple d'agitation, une colonne à distiller, un système de vide et une arrivée d'azote.



Figure 1 Réacteur de polycondensation de l'INSA de Lyon

Le protocole de synthèse du PBS comprend plusieurs étapes successives, contrôlées par une procédure automatique à l'aide d'un ordinateur.

❖ Empâtage

Cette première étape consiste à mélanger les deux monomères nécessaires à la synthèse du PBS, que sont le 1,4-butanediol et l'acide succinique. Pour cela, 1514 g (16,8 mol) de 1,4-butanediol sont introduits dans le réacteur puis 1889 g (16 mol) d'acide succinique sont ajoutés progressivement en

30 minutes à l'aide d'une trémie d'alimentation. Cette étape, réalisée à température ambiante, conduit à la formation d'une « pâte » composée d'un solide cristallin ($T_{f\text{ SA}}=185^{\circ}\text{C}$) et d'un liquide ($T_{f\text{ BDO}}=19^{\circ}\text{C}$).

❖ Estérification

Le mélange réactionnel est chauffé à 225°C sous 2 bars d'azote et mélangé à vitesse constante de 150 rpm. L'excès de 5 % molaires de 1,4-butanediol permet d'obtenir des oligomères du PBS terminés en majorité par des fonctions hydroxyle. Au cours de cette étape d'estérification, l'eau formée est éliminée du milieu réactionnel par distillation afin d'éviter l'hydrolyse chimique des oligomères formés.

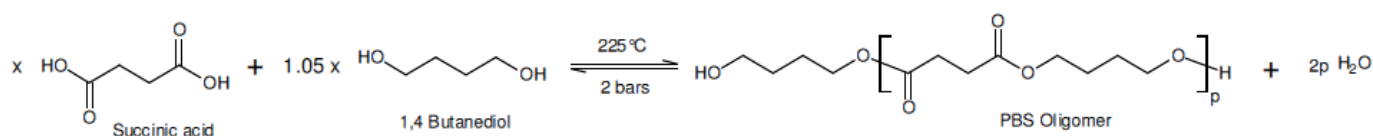


Figure 2 Schéma réactionnel de la réaction d'estérification entre le 1,4-butanediol et l'acide succinique

Les température et pression d'estérification ont été choisies de façon à avoir une bonne réactivité entre les deux monomères tout en évitant leur évaporation à travers la colonne de distillation. En effet, les points d'ébullition du 1,4-butanediol et de l'acide succinique à température ambiante sont de 230°C et 235°C respectivement, et sont donc proches de la température d'estérification fixée à 225°C . En régulant à pression à 2 bars avec de l'azote, les températures d'ébullition passent à 249°C pour le butanediol et 251°C pour l'acide succinique, ce qui limite leur évaporation. La pression présente dans le réacteur, supérieure à la pression atmosphérique, évite l'entrée d'oxygène dans le milieu et limite ainsi la dégradation.

Des réactions secondaires peuvent avoir lieu, principalement liées à la dégradation des deux monomères, et conduisent à la cyclisation du 1,4-butanediol en tetrahydrofurane et celle de l'acide succinique en anhydride succinique.

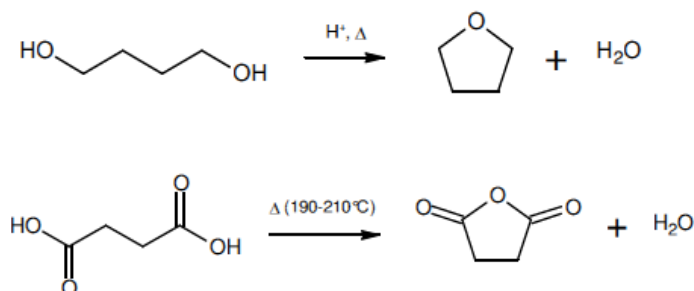


Figure 3 Réactions secondaires possibles lors de l'étape d'estérification du 1,4-butanediol et de l'acide succinique

❖ Trans-estérification ou polycondensation

$$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\left[\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}\right]_p-\text{H} \xrightleftharpoons[\text{Catalyst}]{230^\circ\text{C}, 0.7\text{ mbar}} \left[\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}\right]_n + \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$$

Oligo(butylene succinate) Poly(butylene succinate)

This graph shows the change in specific heat capacity (ΔC) in Nm as a function of polycondensation time at 100°C. The y-axis ranges from 0 to 18 Nm, and the x-axis ranges from 0 to 200 minutes. The data points show a sharp increase starting around 120 minutes, reaching approximately 16 Nm at 185 minutes.

Temps de polycondensation (min)	ΔC (Nm)
0	0
10	0
20	0
30	0
40	0
50	0
60	0
70	0
80	0
90	0
100	0
110	0.2
120	0.8
130	1.2
140	1.8
150	3.5
160	5.5
170	9.0
180	13.5
185	16.0

❖ Coulée et granulation

237

II. Méthodes de caractérisation

1. Viscosité en solution

La viscosité réduite (η_{red}) des polymères a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre capillaire automatique Ubbelohde à 25°C possédant un capillaire de 0,84 mm de diamètre. Les échantillons ont été préparés à une concentration de 5 mg/mL dans un mélange phénol/ortho-dichlorobenzène (50:50 % massique, Aldrich France) et placés sous agitation magnétique jusqu'à dissolution totale du polymère à température ambiante. Lors de la présence de charges minérales telles que le talc Luzenac HAR T84 et le carbonate de calcium Hydrocarb 75T dans le polymère, la masse des échantillons est corrigée pour prendre en compte uniquement la masse du polymère et les charges sont éliminées par centrifugation. La viscosité réduite est ensuite calculée à l'aide de l'équation (1), où t_0 et t_s représentent les temps d'écoulement en secondes du solvant seul et des solutions contenant le polymère respectivement.

$$\eta_{red} (mL / g) = \frac{t_s - t_0}{t_0 \times C} \quad (1)$$

2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les propriétés thermiques des polymères ont été mesurées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage de type TA Instrument Q20. Les polymères ont tout d'abord été chauffés une première fois de -80°C à 150°C dans le cas du PBS, de -80°C à 180°C dans le cas du PLA et de -80°C à 280°C dans le cas du PBT, à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous flux d'azote à 50 mL/min. La température a ensuite été maintenue pendant 2 min pour effacer l'historique thermique des échantillons avant d'effectuer un refroidissement jusqu'à -80°C. Le profil de fusion du PBS étant assez complexe (cf. Chapitre 1), l'enthalpie de fusion est calculée en tenant compte de la cristallisation froide ayant lieu avant le phénomène de fusion. Le taux de cristallinité (χ_c) des polymères a été calculé à l'aide de l'équation (2).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \quad (2)$$

Où ΔH_f représente l'enthalpie de fusion du polymère analysé (J/g), ΔH_0 représente l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin, fixée à 210 J/g pour le PBS, 93 J/g pour le PLA et 140 J/g pour le PBT.

3. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance TA Instrument Q500. Les échantillons ont été chauffés de 25 à 580°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous air. Cette analyse permet de mettre en évidence le taux de charge minérale présent dans les échantillons.

4. Dosage des fins de chaînes acides par titrage

Les extrémités de chaînes acides (CC) ont été dosées à l'aide d'un titreur automatique Mettler Toledo. Après dissolution d'1,0 g de polymère dans le chloroforme, un dosage acido-basique par une solution de soude dans le méthanol a été effectué ($C_{\text{NaOH}} = 0,02 \text{ mol/L}$).

$$CC(\mu\text{eq/g}) = \frac{V_{eq}(\text{mL}) \times C_{\text{NaOH}}(\text{mol/L})}{m_{\text{polymère}}(\text{g})} \times 10^3 \quad (3)$$

5. Caractérisation par RMN ^1H

Les analyses RMN ^1H du PBS ont été réalisées sur un spectromètre RMN Bruker 400 MHz à l'état liquide équipé d'une sonde QNP. Le PBS a tout d'abord été dissous dans du chloroforme deutéré à température ambiante. La Figure 6 représente le spectre RMN ^1H d'un PBS dans le CDCl_3 .

Le multiplet à 1,8 ppm est attribué aux protons **c**, le singulet à 2,6 ppm correspond aux protons **a** et le triplet à 4,1 ppm représente les protons **b**. Un pic correspondant aux groupements méthylènes de l'éthylène glycol, les protons **e**, peut également être identifié sur le spectre du PBS. L'éthylène glycol provient de l'étape de lavage utilisé pour glycolyser les chaînes de polymère dans le réacteur en fin de synthèse. Il copolymérise alors avec le 1,4-butanediol et l'acide succinique au cours de la synthèse suivante.

Les fonctions alcool terminales du PBS **b'** peuvent facilement être identifiées à 3,6 – 3,7 ppm.

Les fins de chaînes acide carboxylique **a'** et **a''** ne sont pas identifiables directement sur le spectre RMN ^1H du PBS car elles ont confondues avec le groupe de protons **a** des unités acide succinique.

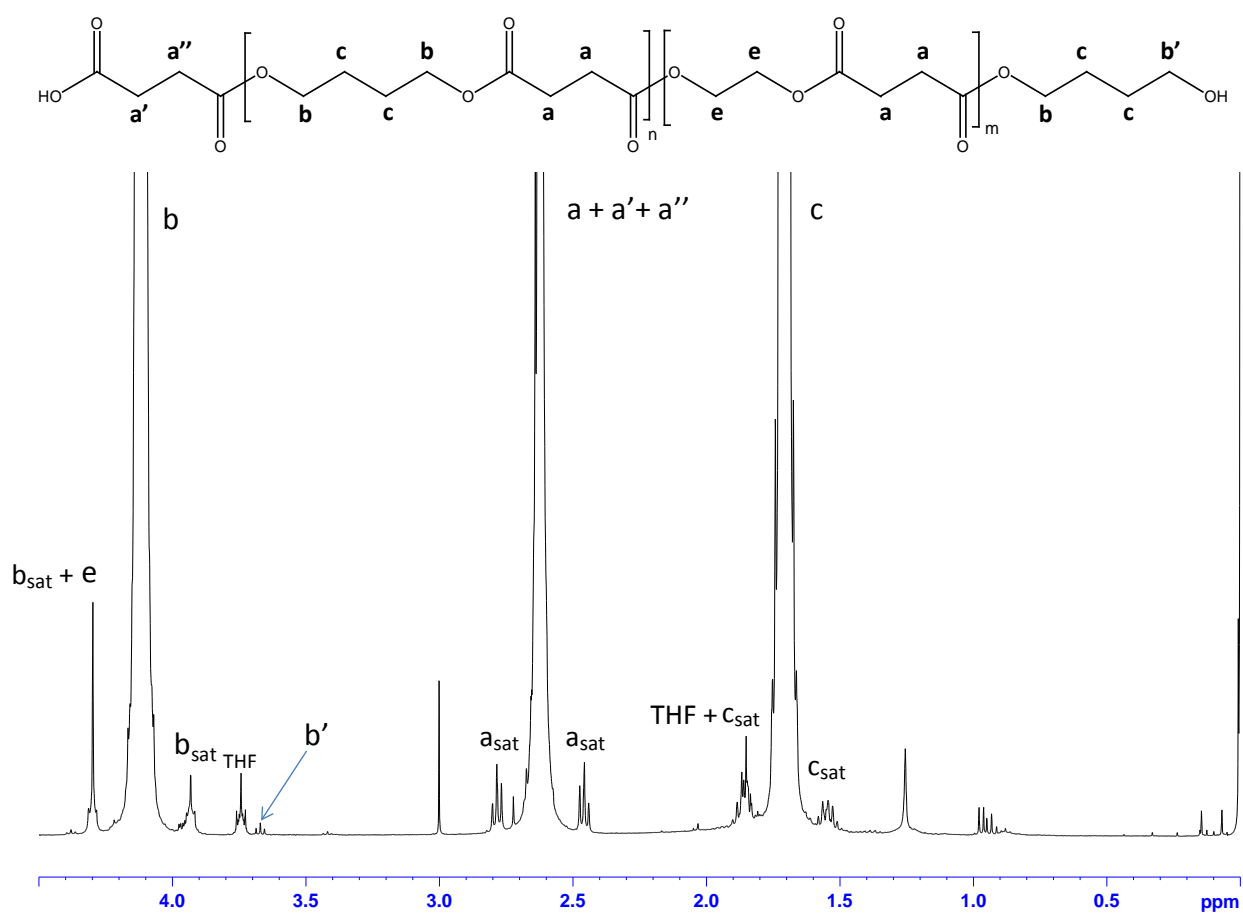


Figure 6 Spectre RMN ^1H du PBS dans le CDCl_3

L'analyse RMN ^1H peut tout de même permettre de doser les fonctions acide. Après réaction pendant 30 minutes avec 0,1 mL d'anhydride trifluoroacétique (ATFA), les pics correspondant aux fonctions acide sont déplacés et peuvent être interprétés (cf. Figure 7).

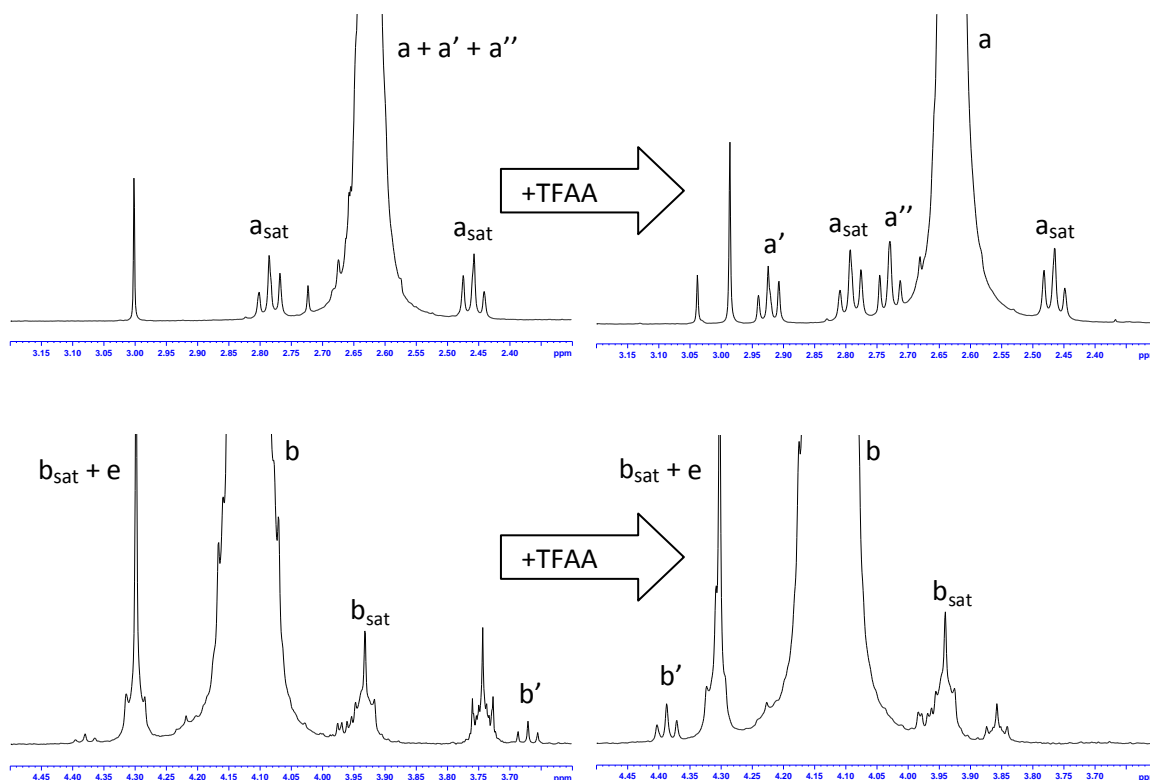


Figure 7 Effet de l'addition d'ATFA sur les pics des fins de chaines acide et alcool terminales d'un spectre RMN ^1H du PBS dans le CDCl_3

6. Angle de contact

Les mesures d'angle de contact avec une goutte d'eau ont été réalisées à l'aide d'un Digidrop Contact Angle Meter de chez GBX Scientifc Instruments puis traitées avec le logiciel Windrop ++. Les polymères ont tout d'abord été dissous dans le chloroforme à une concentration de 10 mg/mL puis déposés sur une lamelle en verre à l'aide d'un spin coater afin d'évaporer le chloroforme et obtenir un film de polymère. Les paramètres du spin coater ont été réglés à une vitesse de 2500 rpm pendant 30 secondes et 50 μL de solution de polymère dans le chloroforme ont été déposés sur la lamelle afin d'obtenir un film homogène. Le volume de la goutte d'eau déposée sur le film est de 5 μL .

7. Tests de traction

La mesure des propriétés en traction a été réalisée à l'aide d'un système MTS sur des haltères de traction de type H2 (pour les haltères injectées avec la mini presse DSM Xplore) ou Iso $\frac{1}{2}$ (pour les haltères injectées avec la presse Battenfeld Plus). La vitesse de traction a été fixée à 20 mm/min pour tous les essais.

Les mesures de modules d'Young ont été réalisées en mesurant la pente entre 0,5 et 2,5% de déformation. Cette mesure de module est sous-estimée par rapport aux données qui peuvent être données dans la littérature, il faudrait utiliser un extensomètre pour plus de précision.

8. Microscopie Electronique à Balayage

Les observations de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un appareil Philips XL 20. La tension appliquée était comprise entre 12 et 15 kV, avec un spot de 5 et à des distances de travail (WD) comprises entre 10 et 25 mm.

Pour les observations réalisées en surface d'extrusion, les granulés de polymères ont été placés directement sur le plateau avant métallisation à l'or. Pour caractériser la morphologie des mélanges à base de PBS, une fracture à froid a été réalisée sur les granulés de polymère, en laissant les échantillons 2 minutes dans l'azote liquide avant de faire la fracture fragile.

9. Microscopie Electronique à Transmission

Les analyses de microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées à l'aide d'un appareil Philips CM120 à 80 kV au Centre Technologique des Microstructures de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Les échantillons ont tout d'abord été marqués au Ruthénium avant d'être coupés en fines sections d'environ 80 nm à température ambiante.

10. Chromatographie d'Exclusion Stérique

Différentes caractérisations de masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ont été réalisées.

Les oligomères du PBS ont pu être caractérisés par CES dans le tétrahydrofurane (THF), solvant dans lequel ils sont solubles. Les échantillons préparés à environ 5 mg/mL ont été injectés dans trois colonnes Waters Styragel HR2THF, HR1THF et HR0,5THF de 5 μ m à 1mL/min. Les signaux ont été détectés en utilisant un détecteur RI (indice de réfraction). Les masses molaires moyennes en nombre M_n et en masse M_w ont été déterminées à l'aide d'une méthode de calibration utilisant des étalons polystyrène (PS). Ces oligomères avaient été préalablement extraits du PBS en utilisant du THF.

Les masses molaires du PBS ont été déterminées par CES dans le 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP). Les échantillons préparés à une concentration de 1 mg/mL ont été élués avec un débit de 0,75 mL/min. Les signaux ont été détectés à l'aide d'un détecteur UV (Agilent-UV-272) combiné avec un détecteur RI (Agilent-RI-1100). Les masses molaires moyennes en nombre M_n et en masse M_w ont été déterminées à l'aide d'une méthode de calibration utilisant des étalons polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

11. Analyse mécanique dynamique

Les analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont été réalisées en torsion à l'aide d'un appareil ARES de TA Instruments. Pour les essais, des éprouvettes de traction ont été injectées à la mini-presse DSM Explore ou la presse Battenfeld Plus puis redécoupées aux dimensions 2 x 4 x 20 ou 2 x 5 x 25 mm respectivement. Le balayage en température entre -60 et 100°C à une fréquence de 1 Hz a permis d'observer les relaxations principales T_α associées aux températures de relaxation mécanique des polymères.

12. Rhéologie plan/plan

Pour étudier la structure des polymères, les études rhéologiques sur les polymères fondus ont été menées sur un appareil ARES de TA Instruments. Les essais ont été réalisés sous air entre 100 et 0,02 rad/s, à 130°C, à une déformation permettant de rester dans le domaine linéaire (entre 1 et 10%), avec des plateaux de 25 mm de diamètre et une géométrie plan/plan.

III. Techniques de mise en œuvre

1. Extrudeuses

a. Mini-extrudeuse DSM Xplore

La mini-extrudeuse DSM Xplore est une extrudeuse bi-vis corotatives d'une capacité de chargement de 15 mL. La Figure 8 présente une photographie de cet appareil. La matière est introduite par un piston en haut de l'extrudeuse, puis convoyée par les vis jusqu'au bas de l'appareil où un canal de recirculation remonte le matériau fondu jusqu'en haut des vis. Cette recirculation génère une plus grande intensité de cisaillement que les vis elles-mêmes qui ne possèdent pas d'élément de mélange

ni de contre-filet. La matière reste ainsi en circuit-fermé pendant une durée définie en faisant circuler un flux d'azote pour inerte le milieu, puis la filière en bas d'extrudeuse est ouverte et le mélange fondu récupéré dans un magasin thermostaté. Ce dernier permet le transfert direct du fondu sur la presse DSM Xplore adaptée qui est utilisée pour la mise en forme d'éprouvettes.

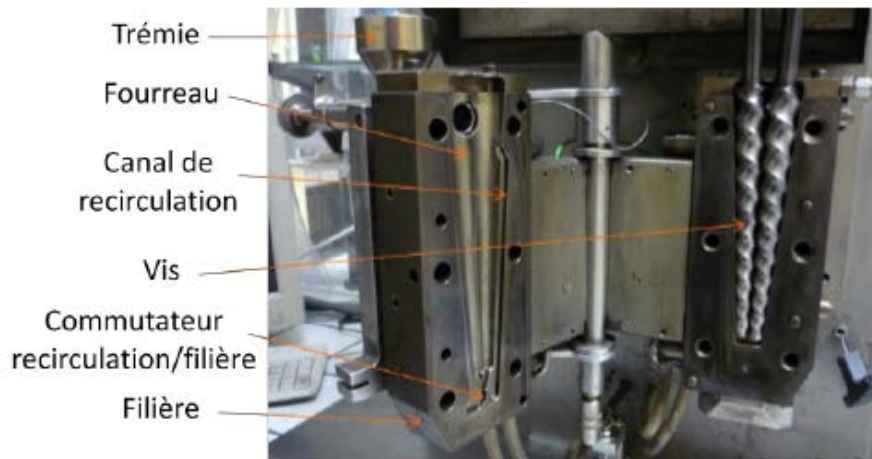


Figure 8 Mini-extrudeuse DSM X-Plore

b. Extrudeuse Clextral Evolum 25

L'extrudeuse bi-vis corotatives Clextral Evolum 25, présentée en Figure 9, possède un diamètre de vis de 25 mm pour une longueur de 1200 mm (soit $L/D = 48$). Son couple maximal est de 130 Nm. Le profil des vis est montré en Figure 10. Il intègre quatre zones générant un cisaillement particulièrement intense pour optimiser le mélangeage. Les composés extrudés peuvent être introduits en deux endroits : en début de vis et juste après la première zone de mélange. Des doseurs volumétriques ou pondéraux contrôlent les débits d'introduction. Deux joncs sont extrudés simultanément puis refroidis dans un bain d'eau, séchés par un souffleur et enfin granulés. Trois capteurs de température et un de pression sont disposés le long de l'extrudeuse.



Figure 9 Extrudeuse Cleextral Evolum 25



Figure 10 Profil de vis de l'extrudeuse Cleextral Evolum 25

2. Presses à injecter

a. Mini-presse DSM Xplore

Après extrusion en mini-extrudeuse DSM Xplore, la matière fondue est récupérée dans un magasin cylindrique à la température contrôlée. Celui-ci est alors placé sur la presse DSM Xplore présentée en Figure 11. Une pression définie est appliquée sur un cylindre coulissant dans le magasin ce qui propulse le matériau fondu dans le moule de la presse. On obtient un matériau à la forme d'une haltère de type H2 et sa température est aussi contrôlée.

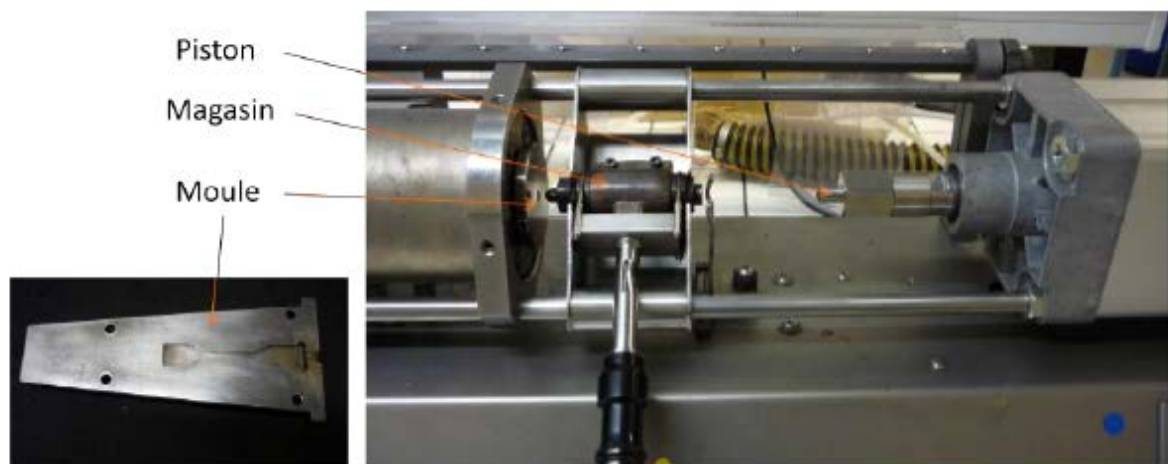


Figure 11 Mini-presse DSM Xplore

b. Presse Battenfeld Plus

La presse d'injection-moulage Battenfeld Plus, présentée en Figure 12, permet la mise en forme d'une éprouvette haltère de traction de type ISO ½. Cet appareil possède une mono-vis de 22 mm de diamètre, un rapport L/D = 16 et une pression d'injection spécifique de 2000 bar. La force de serrage du moule est de 350 kN. Les injections sont faites en mode automatique afin d'atteindre un régime permanent et d'optimiser la reproductibilité sur les propriétés des éprouvettes formées.



Figure 12 Presse d'injection-moulage Battenfeld Plus

Annexe 2

Relation viscosité en solution - masse molaire pour le poly(butylène succinate)

Solution viscosity – molar mass relationships for poly(butylene succinate)

Quentin Charlier^{1,2}, Elise Girard^{1,2}, Floriane Freyermouth^{1,2}, Nicolas Jacquél³, Catherine Ladavière^{1,4}, Françoise Fenouillot^{1,2}, Alain Rousseau^{1,2}

¹*Université de Lyon, F-69003, France*

²*INSA-Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères, IMP, CNRS UMR5223, F-69621, Villeurbanne, France*

³*Roquette Frères, Division Recherche, F-62080 Lestrem, France*

⁴*Université de Lyon, CNRS UMR5223, IMP@Lyon 1, 15 Boulevard Latarjet, F-69622 Villeurbanne, France*

ABSTRACT

Relationships between number average molar mass, M_n , and solution viscosity (intrinsic viscosity, $[\eta]$ and reduced viscosity, η_{red}) were derived for poly(butylene succinate) (PBS). Two solvents were used for viscosity measurements: chloroform and 50/50 1,2-dichlorobenzene/phenol at 25°C. M_n values were determined by end-group analysis and size exclusion chromatography. PBS contains 1-2 wt% of cyclic oligomers produced during esterification. A correction due to the presence of these cyclic species was introduced to estimate as near as possible the actual molar mass. In chloroform, the following Mark-Houwink-Sakurada parameters were proposed: $k = 1.09 \times 10^{-4}$ and $a = 0.94$. A simple relationship was also suggested to calculate the molar mass from reduced viscosity, η_{red} , measurement in chloroform (5 mg/mL): $M_n = 329.4 \times \eta_{red} + 4440$. With these data, the number average molar mass of poly(butylene succinate) can be conveniently estimated either from intrinsic viscosity or better, from a simple measurement of the reduced viscosity, η_{red} .

INTRODUCTION

Poly(butylene succinate) (PBS) is one of the “old” polyesters which regains interest because of the current environmental preoccupations [1-3]. It is biodegradable and possibly

bio-based. Thermal and mechanical properties are close to those of polyolefins and processability is excellent. Indeed it recently drew attention from academia and industry [4-9]. Up to now, the producers are trying to find applications in agriculture, fishery, forestry, civil engineering and other fields in which recycling of materials is challenging.

Poly(butylenes succinate) is not a new polymer however it did not develop commercially in the 50th or 60th. As a consequence research has not been as active as for large consumption polymers and basic data on PBS may be missing. Here we will concentrate on the topic of molar mass determination of PBS.

There are several ways to determine molar mass such as end-group analysis (M_n), size exclusion chromatography (SEC) (M_n , M_w and M_z)[10, 11], ¹H-NMR spectroscopy (M_n), membrane osmometry (M_n), light-scattering (M_w), and viscometric method (M_v).

Viscometry is a quick and simple method if polydispersity data is not needed. It consists in measuring the viscosity of dilute solutions of polymer then molar mass may be calculated since the relationship between the intrinsic viscosity $[\eta]$ and the viscosity-average molar mass M_v can be described by the well known Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation (equation 1).

$$\eta = k \overline{M}_v^a \quad (1)$$

k and a are constants for a given well defined polymer-solvent system. In general, M_v is not experimentally accessible, and in most reports, different average molecular masses (M_n , M_w , and M_z), instead of viscosity-average molar mass M_v , are substituted in MHS equation [12-14]. Indeed, k and a parameters of the polymer have to be known to calculate M_n and for poly(butylene succinate) these parameters are few defined in the literature.

On the other hand only size exclusion chromatography is bringing information on the molar mass distribution but it is not an easy technique for aromatic polyesters due to their poor solubility in usual SEC solvents. Aliphatic polyesters are better soluble but other difficulties arise. As an example, PBS is soluble in chloroform at room temperature but the refractive indexes of polymer and solvent are very close to each other ($dn/dc \sim 5 \times 10^{-2}$ ml/g) so that inaccuracies are observed. The above comment illustrates one of the reasons why determination of molar mass by SEC for polyesters is controversial. Several authors have recently highlighted that polystyrene-calibrated SEC measurements in chloroform overestimate the real M_n by at least 50% in the range above 10^4 g/mole for poly(ϵ -caprolactone), polylactide and related copolyesters [15-21]. For all these reasons, researchers have developed coupled techniques like SEC with MALDI-TOF [16, 22]. Also, polyesters often contain a fraction of cyclic oligomers, which may significantly affect the calculation of

M_n . These inaccuracies are especially critical if the actual molar mass is needed in the aim of modelling polymerization or chemically modifying end-groups as examples. And then SEC measurements may provide strongly overestimated data.

In this context, the objectives of this work were to bring information on the uncertainties attached to molar mass determination of PBS and provide a methodology to determine conveniently PBS molar mass with more reliability.

A series of linear PBS with different molar mass have been synthesized. Different methods for molar mass determination were explored, combined and compared and the impact of the oligomers content on the data has been estimated. Finally MHS coefficients for PBS in chloroform and 50/50 w% 1,2-dichlorobenzene/phenol have been calculated.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Petrochemical-based succinic acid (SA, 99.72%) and 1,4-butanediol (BDO, 99.3%) were respectively purchased from Gadiv Petrochemical Ind. (Haifa, Israel) and Sigma-Aldrich (France). Organometal catalyst used in this study was titanium (IV) n-butoxide (99%, Acros Organics). All these chemicals were used as received without further purification.

2.2 PBS synthesis

A series of PBS with increasing molar mass were synthesized via a two-step melt polycondensation reaction described earlier [23]. Titanium (IV) n-butoxide (400 ppm of Ti present in the final polymer) was used as catalyst.

Seven PBS samples have been collected. The first, PBS1, was collected after the esterification step. The others were collected when the torque variation reached respectively 0.1, 0.5, 1, 3, 16, 22.5 Nm. They are numbered PBS1 to PBS7 in the order of increasing molar mass.

2.3 Intrinsic viscosity determination

An Ubbelohde viscometer, maintained at $25^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$ using a circulating water bath, was used to determine the intrinsic viscosities of the PBS samples in a solvent mixture composed of 50/50 wt% 1,2-dichlorobenzene/phenol, and in chloroform. The PBS samples were solubilized at room temperature in both solvent. The capillary diameter was 0,84 mm for

the analysis in 50/50 1,2-dichlorobenzene/phenol and 0,36 mm in chloroform. The solution viscosities were measured for four PBS concentrations varying from 2.5 to 10 g/L, and in quadruplicates.

2.4 Molar mass determination by size exclusion chromatography (SEC)

Polymer molar mass has been assessed by size exclusion chromatography in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP). 1 g.L⁻¹ samples were eluted at the flow rate of 0.75 mL.min⁻¹. Signals were then detected by using an UV detector (Agilent-UV-272) combined with a RI detector (Agilent-RI-1100). The average molar masses (M_n and M_w) were determined with calibration method using polymethyl methacrylate standards.

2.5 Molar mass determination by hydroxyl and carbonyl end-group contents

Hydroxyl end-groups and carboxylic end-groups content by ¹H NMR (N_{HC} and N_{CC})

The end-groups concentrations can be determined by ¹H NMR. A 400MHz Bruker liquid state NMR spectrometer equipped with a BBFO+ probe at 25°C was used. Polymer samples were dissolved in deuterated chloroform containing tetramethylsilane (TMS) before analysis and trifluoroacetic anhydrid (TFAA) was added to shift carbonyl end-groups signal. The number of scan was 256.

2.6 Oligomers extraction and characterization

To assess the quantity of the oligomers, 5g of PBS samples have been dispersed in 40g of tetrahydrofurane (THF) during 3 days under stirring. The dissolved oligomers were collected and their amount was quantified after evaporation at 25°C until constant weight.

PBS oligomers were first analyzed by size exclusion chromatography in THF. 5 mg/mL samples were injected in three 5μm columns Waters Styragel HR2THF, HR1THF and HR0.5THF at 1mL/min. Signals were then detected by using a refractive index (RI) detector. M_n and M_w were determined with calibration method using polystyrene standards.

To determine the exact molar mass of the oligomers and their nature (cyclic or linear), the samples extracted with THF were analysed by MALDI TOF. All MALDI-TOF mass spectra were obtained with a Voyager-DE PRO (Applied Biosystems, Framingham, MA) equipped with a nitrogen laser emitting at 337 nm with a 3 ns pulse duration. The instrument was operated in reflector mode. The ions were accelerated under a potential of 20 kV. The positive

ions were detected in all cases. The spectra were the sum of 300 shots and an external mass calibration of mass analyzer was used (a mixture of peptides, Sequazyme, Applied Biosystems, Framingham, MA). Samples were prepared by mixing 10 μL of 2-(4'-hydroxyphenylazo)benzoic acid (HABA) at 10 g.L^{-1} in chloroform/THF 50/50 v/v with 10 μL of sample (at 5 g.L^{-1} in THF). Resulting mixtures (0.5 μL) were spotted on the MALDI sample plate and air-dried.

3. RESULTS AND DISCUSSION

First, the intrinsic viscosity has been determined for the seven PBS samples. Then their respective corresponding molar mass was characterised with two methods, SEC in HFIP and ^1H NMR, and from these data two sets of Mark-Houwink parameters has been proposed as discussed below.

3.1 Intrinsic viscosity

Intrinsic viscosity was obtained by two different methods:

1. Viscosity measurement at different concentrations and then extrapolation to infinite dilution
2. Single-point method: intrinsic viscosity can be estimated by measuring the solution's specific viscosity, η_{sp} , and reduced viscosity, η_{red} , at only one specific concentration

3.1.1 Measurement of the viscosity at different concentrations

The flow time for pure solvent, t_0 , and for solutions of different concentrations, t , was measured at four different concentrations. With these times, the specific viscosity η_{sp} and the reduced viscosity η_{red} were calculated with equations 2 and 3.

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (3)$$

C is the concentration of the polymer solution.

For each molar mass, η_{sp}/C and $(\ln \eta_{rel})/C$ were plotted against the concentration C . An example of such graph for one of the PBS samples is given in Figure 1. The intrinsic viscosity

was obtained by extrapolating the Huggins and Kramer plots to infinite dilution according to equations 4 and 5 [24].

$$\frac{\eta_{rel}-1}{C} = \frac{t/t_0 - 1}{C} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 C \quad (4)$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = \frac{\ln t/t_0}{C} = [\eta] - k_2 [\eta]^2 C \quad (5)$$

where k_1 and k_2 are Huggins and Kramer coefficients, respectively.

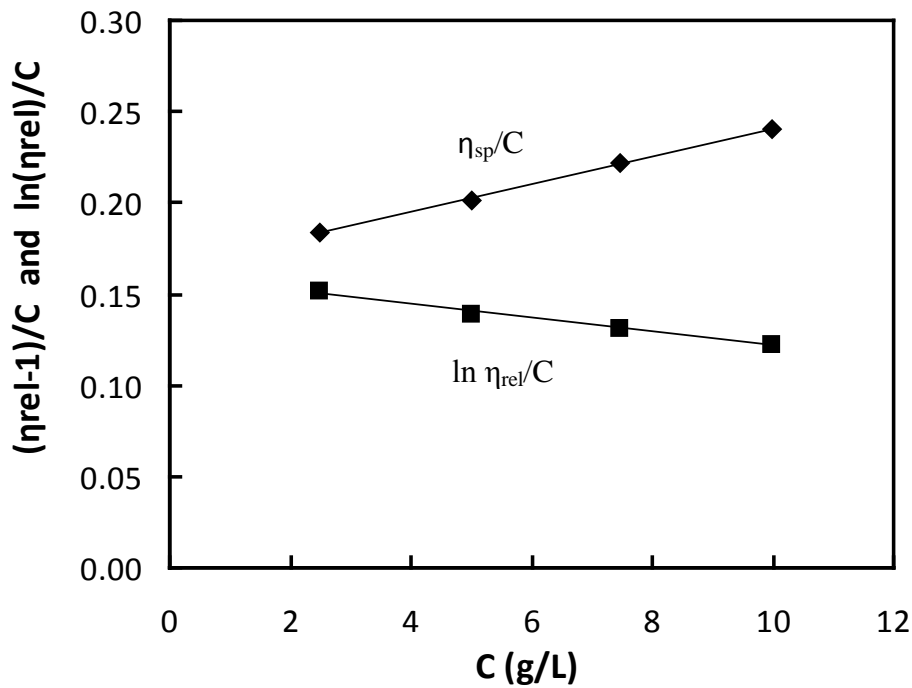


Figure 1. A typical Huggins-Kramer dual extrapolation plot for PBS ($M_n = 40,400$ g/mol by SEC in HFIP/PMMA standards) in 50/50 1,2-dichlorobenzene/phenol at 25°C. (◆) η_s/C (■) $\ln \eta_{rel}/C$.

3.1.2 Single-point method

The intrinsic viscosity, $[\eta]$, can be estimated with the measurement of specific viscosity, η_{sp} , and relative viscosity, η_{rel} , for a single concentration with equations 6,7 and 8 presented below.

$$\text{Solomon and Sciuta : } [\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}}{C} \quad (6)$$

$$\text{Kuwahara : } [\eta] = \frac{(\eta_{sp} + 3 \ln \eta_{rel})}{4C} \quad (7)$$

$$\text{Rao and Yaseen : } [\eta] = \frac{\eta_{sp} + \ln \eta_{rel}}{2C} \quad (8)$$

The method of Huggins and Kramer and the single-point method are playing two separate roles in characterizing the molar mass of polymers. The method of Huggins and Kramer is best employed for procuring the accurate information on the intrinsic viscosity, while the single-point method is fast for a reasonable estimation but is widely criticized in the literature. Both methods are consistent for some couples polymer-solvent but only if the solution has a very low concentration [24-26].

As explained above, the intrinsic viscosity was obtained by measuring the specific viscosity of four different concentrations with extrapolation of the Huggins-Kramer plot to infinite dilution and also by the three equations developed for single-point determination. Comparison of the intrinsic viscosities of PBS in 50/50 1,2-dichlorobenzene/phenol and in chloroform obtained from Huggins and Kramer plots and an average of four values for the single-point methods given by equations 6-8, are shown in Table 1. The data suggests that estimating $[\eta]$ of PBS by using single-point calculation fits quite well with more than 97% accuracy recorded at relatively low concentrations and when the specific viscosity η_{sp} is not higher than 0,2.

Table 1. Comparison of $[\eta]$ determined from the Huggins and Kramer plots and from single-point method

Solvent	PBS Sample	$[\eta]$ (dL/g)			
		Huggins-Kramer dual extrapolation	Single point method		
			Solomon and Sciuta	Kuwaraha	Rao and Yaseen
50 :50 1,2-dichlorobenzene/phenol	PBS1	0.11	0.11	0.11	0.11
	PBS2	0.33	0.34	0.33	0.34
	PBS3	0.67	0.69	0.68	0.72
	PBS4	0.81	0.81	0.80	0.85
	PBS5	1.30	1.27	1.25	1.37
	PBS6	1.50	1.45	1.43	1.60
	PBS7	1.62	1.57	1.54	1.74
Chloroform	PBS1	0.08	0.08	0.08	0.08
	PBS2	0.25	0.25	0.24	0.25
	PBS3	0.50	0.50	0.50	0.52
	PBS4	0.57	0.57	0.57	0.59
	PBS5	0.89	0.89	0.87	0.93
	PBS6	0.99	0.99	0.98	1.06
	PBS7	1.07	1.08	1.06	1.15

In most studies where viscosity measurements were performed with PBS, these measurements were taken in chloroform at 25 or 30°C [22, 27-29]. Some use the method of Huggins and Kramer [22, 27] while others prefer the single-point method. In this case, the equation the most used is the one of Solomon and Sciuta [28, 29].

3.2 Determination of molar mass

To calculate Mark-Houwink-Sakurada parameters, the next step is to determine the molar mass of each PBS sample. Three methods are presented: SEC and end-groups analysis with and without estimation of the cyclic oligomers fraction. SEC is well known. The other methods require some explanations here below.

3.2.1 Molar mass determined by end-groups analysis.

Molar masses of PBS samples can be calculated if the end-groups content is known (equation 9).

$$M_n \text{ (g / mol)} = \frac{2 \times 10^6}{N_{CC}(\mu\text{eg} / \text{g}) + N_{HC}(\mu\text{eq} / \text{g})} \quad (9)$$

N_{HC} is the hydroxyl end group content, and N_{CC} the carboxylic acid end group content, both measured by ^1H NMR.

The carboxylic end-groups concentration cannot be determined with a simple analysis in chloroform containing TMS because their signal superimposes to the 2.6 ppm peak which represents succinic acid units inserted in the chains. The addition of trifluoroacetic anhydride (TFAA) which reacts with both end-groups is necessary. In consequence of that reaction, the peak corresponding to hydroxyl end-groups shifts from 3.6 ppm to 4.4 ppm (H5), and two peaks corresponding to carboxylic end-groups appear in 2.7 ppm (H2) and 2.9 ppm (H3) (Figure 2).

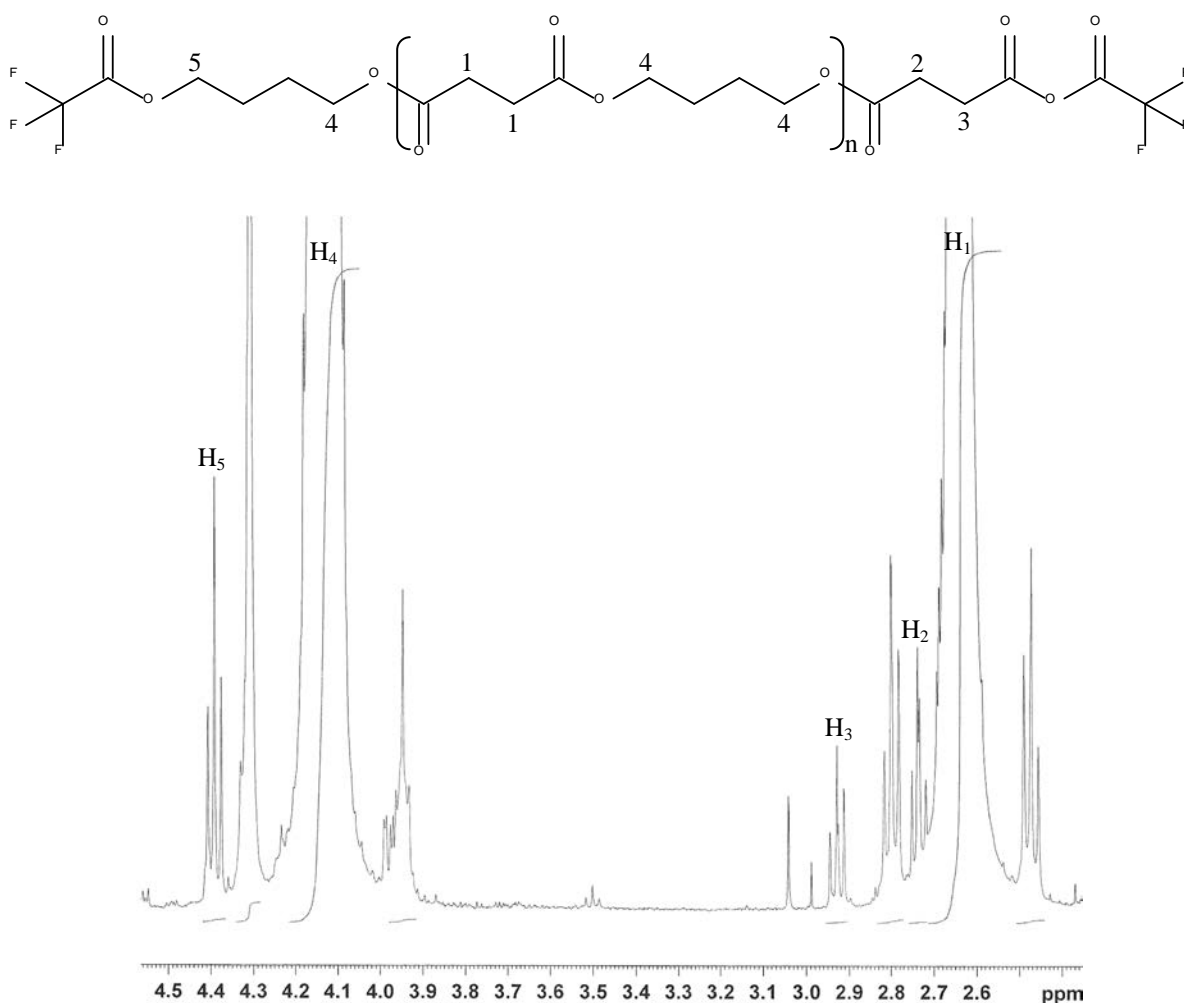


Figure 2. ^1H NMR spectra of a sample of PBS using TFAA (solvent : CDCl_3)

The hydroxyl end-groups concentration was calculated using equation 10.

$$N_{\text{HC}} (\mu\text{eq} / \text{g}_{\text{polym}}) = \frac{I_{\text{CH}_2\text{OH at } 4.4 \text{ ppm}} / 2}{\sum I_{\text{PBS}}} \times \frac{2 \times 10^6}{M_{\text{PBS}}} \quad (10)$$

M_{PBS} is the molar mass of the repetitive unit (172 g.mol^{-1}). $I_{\text{CH}_2\text{OH}}$ is the peak intensity of PBS hydroxyl end-groups at 4.4 ppm and $\sum I_{\text{PBS}}$ is the sum of the peak intensities coming from all monomer units in the chains of PBS (equation 11).

$$\sum I_{\text{PBS}} = \frac{I_{\text{COOH } 2.9 \text{ ppm}}}{2} + \frac{I_{\text{CH}_2\text{OH } 4.4 \text{ ppm}}}{2} + \frac{I_{\text{PBSSA } 2.6 \text{ ppm}}}{4} + \frac{I_{\text{PBSB } 4.2 \text{ ppm}}}{4} \quad (11)$$

I_{PBSSA} is the peak intensity at 2.6 ppm, referring to succinic acid units in PBS and the peak at 4.2 ppm, referring to butanediol units in PBS.

The carboxylic end-groups concentration was calculated in the same way using equation 12.

$$N_{CC}(\mu eq / g_{polym}) = \frac{I_{COOHat2.9ppm} / 2}{\sum I_{PBS}} \times \frac{2 \times 10^6}{M_{PBS}} \quad (12)$$

Results of the PBS series are detailed in Table 2.

3.2.2 Molar mass determined by end-groups analysis and cyclic oligomers content estimation.

As reported in literature, the synthesis of PBS may produce a non negligible amount of oligomers [15, 16]. The mass fraction of cyclic oligomers, w_{cyclic} , of PBS samples has been evaluated by extraction in THF and their average molar mass, M_{cyclic} , was determined by low molar mass SEC in THF and Maldi ToF spectrometry. The SEC analysis of THF extractible fraction clearly shows four main peaks corresponding to species having molar masses of 801, 630, 487 and 355 g/mol respectively (Figure 3 a). Four populations corresponding to cyclic oligomers could be discriminated by Maldi-Tof (Figure 3 b): C2 cycles ($m+Na^+/z=367.1$), C3 cycles ($m+Na^+/z=539.2$), C4 cycles ($m+Na^+/z=711.3$) and C5 cycles ($m+Na^+/z=883.3$) corresponding respectively to cyclic oligomers composed of 2, 3, 4 and 5 repetition units.

Equation 9 does not take into account cyclic oligomers that do not bear any end-groups. The cyclic oligomers content, N_c , may be expressed in mol/g with the following equation (equation 13).

$$N_c = \frac{w_{cyclic}}{M_{cyclic}} \quad (13)$$

And a corrected value of M_n was calculated (equation 14).

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\frac{w_{cyclic}}{M_{cyclic}} + \frac{N_{CC} + N_{HC}}{2}} \quad (14)$$

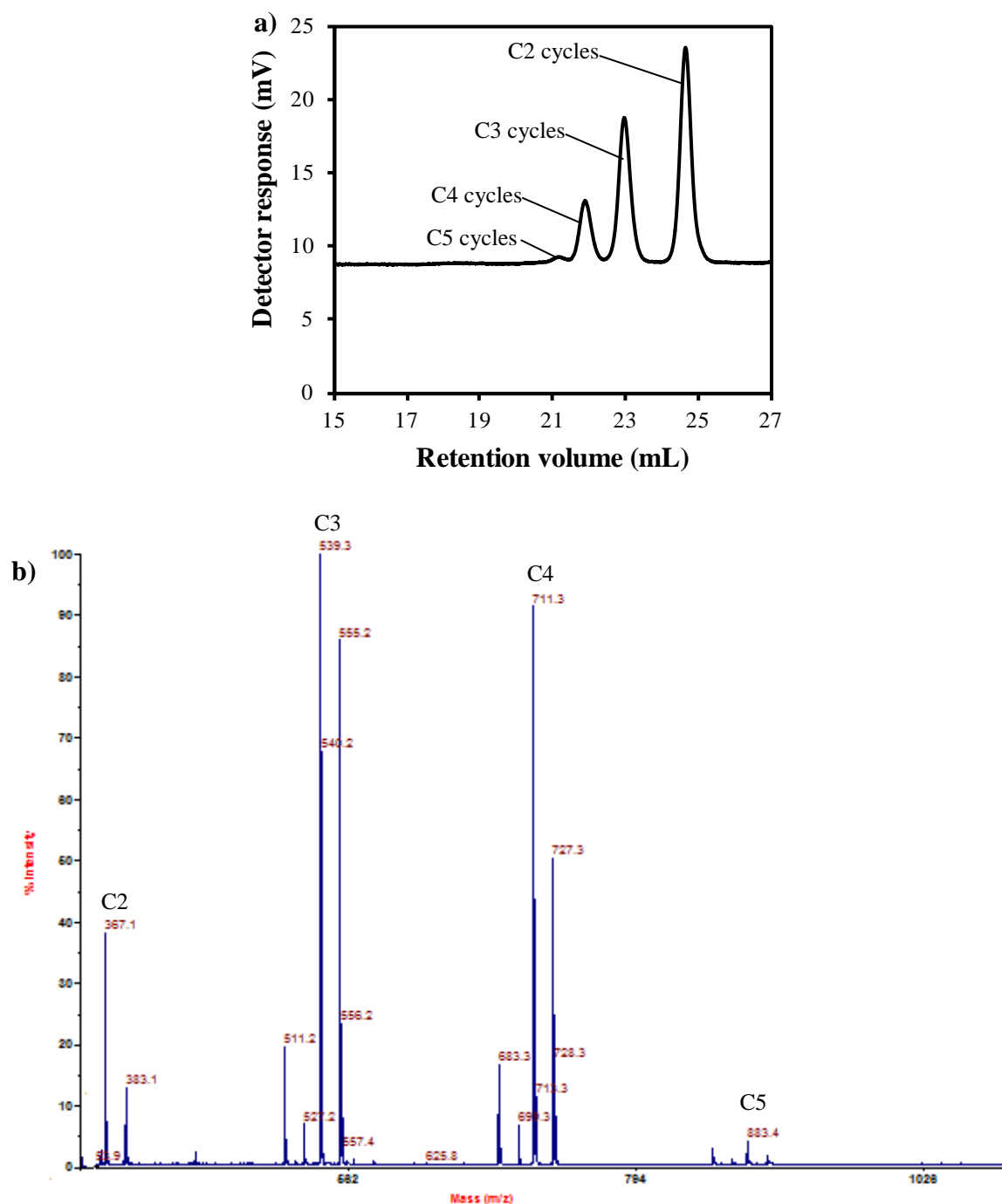


Figure 3. Analysis of the THF soluble fraction of PBS samples, (a) SEC in THF and (b) Maldi ToF.

3.2.3 Comparison of molar mass data

Molar mass determined via three different methods are summarized in Table 2.

The value of M_n obtained though chain-ends quantification by ^1H NMR (without correction of cyclic oligomers) is almost half of what was measured by using SEC (PMMA standards). This confirms the trend reported on polylactones and polylactides by several authors. Hiltunen

et al. measured molar mass 2-3 times smaller by titration than by SEC [17]. Kowalsky et al. and Save et al. report the same feature, the error depends on the chemical structure of the polymer and its mass range [18]. They propose a correction factor ranging from 0.54 to 0.58 depending on the polymer. For PBS, Lahcini et al. found that measurements by SEC in chloroform calibrated with polystyrene standards causes an overestimation of molar mass by 80-100% comparing to universal calibration [16]. Actually, the values determined by SEC can vary significantly depending on the detector and/or on the calibration for PBS samples.

Molar mass determined with ^1H NMR by taking cyclic oligomers into account is significantly different from that with no correction. Although the oligomers represent a small mass fraction of the polymer ($w_{\text{cyclic}} \approx 0.9$ to 2.1 wt-%) the number of these cycles is high in comparison with the number of linear chains. It is roughly estimated to be 1 cyclic molecule per PBS linear chain if we hypothesise that all macromolecules have the same molar mass, M_n . As a consequence, corrected M_n is much lower than the data derived without considering the cyclics. Indeed, this is especially true for samples with a high molar mass.

Table 2. Comparison of M_n for different method of molar mass determination

Ref	N_{CC} ($\mu\text{eq/g}$)	N_{HC} ($\mu\text{eq/g}$)	Cyclic fraction (wt-%)	M_n of cyclic (g/mol)	SEC in HFIP ^{a)}		^1H NMR	
					M_n (g/mol)	M_w/M_n	M_n (g/mol)	M_n with cyclic oligomers (g/mol)
PBS1	797	1041	1.9	484	1 150	2.6	1 090	1 070
PBS2	62	360	2.1	473	10 300	1.7	4 740	3 910
PBS3	26	215	0.9	442	25 000	1.8	8 280	7 100
PBS4	18	107	1.1	432	29 950	1.8	16 000	11 500
PBS5	21	48	1.4	450	48 550	1.9	29 000	15 000
PBS6	46	12	1.6	466	55 250	2.0	34 100	15 600
PBS7	43	6	2.0	459	55 550	2.0	40 400	14 400

^{a)}PMMA standards

3.3 Correlation establishment - Mark-Houwink-Sakurada constants.

Figure 4 and Figure 5 show the plot of $\ln [\eta]$ versus $\ln M_n$ for PBS samples in 50/50 1,2-dichlorobenzene/phenol and in chloroform respectively, where M_n values are determined by the different methods presented previously and $[\eta]$ is the average of the Huggins and Kramer values. The M_n values determined by end-group analysis and corrected to take into account the cyclic oligomers are the closest to the actual M_n . Indeed, the values determined by SEC overestimate the real M_n by at least 50%. The linear relationship between $\ln [\eta]$ and $\ln M_n$

was obtained by the least square linear regression method. The values of a and k were obtained from the slope and intercept of the axis, respectively.

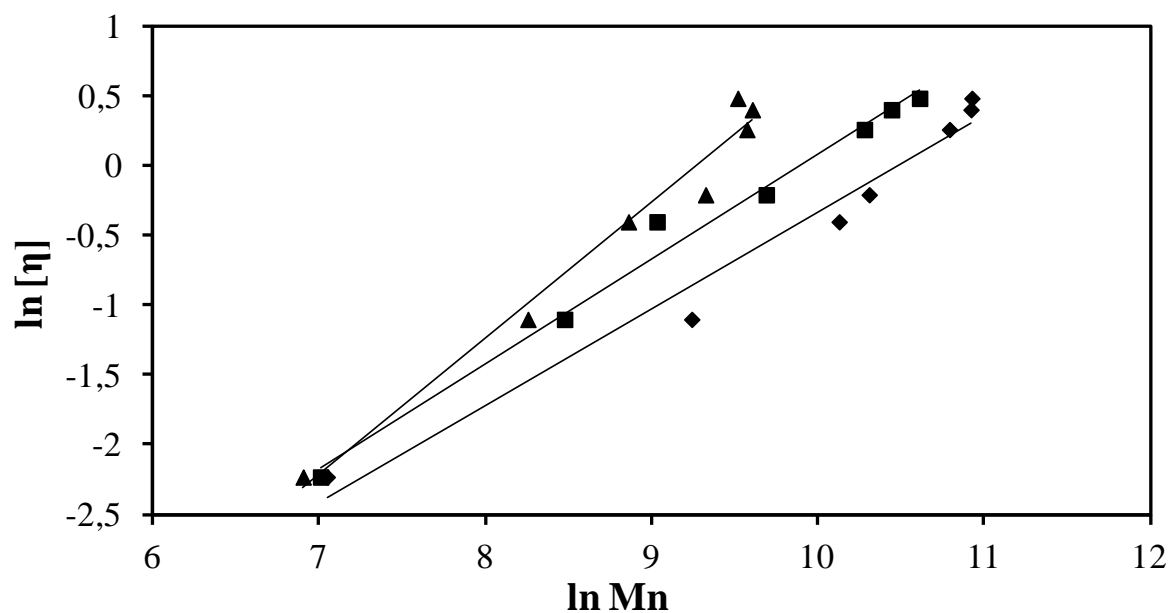


Figure 4. Relation of $\ln[\eta]$ and $\ln M_n$ for PBS samples in 50/50 1,2-dichlorobenzene/phenol at 25°C with $[\eta]$ in dL/g and M_n in g/mol. M_n determined (◆) by SEC in HFIP, (■) end-group analysis and (▲) end-group analysis considering the cyclic oligomers.

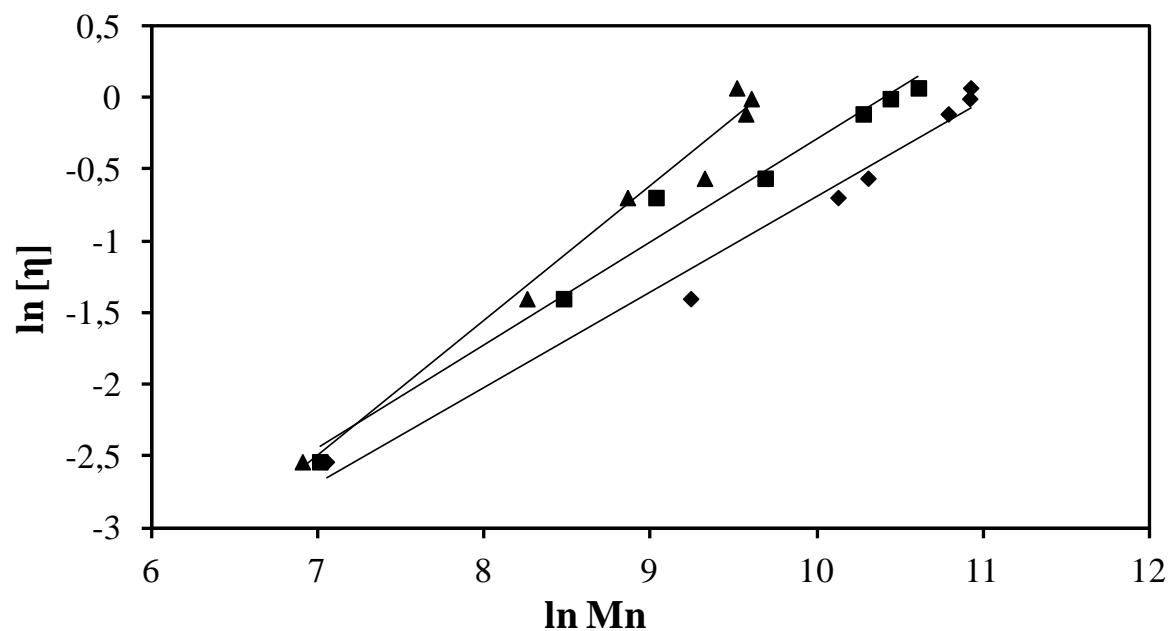


Figure 5. Relation of $\ln[\eta]$ and $\ln M_n$ for PBS samples in chloroform at 25°C with $[\eta]$ in dL/g and M_n in g/mol. M_n determined (◆) by SEC in HFIP, (■) end-group analysis and (▲) end-group analysis considering the cyclic oligomers.

The values of k and a obtained are presented in Table 3. The differences come from the use of different solvents for viscosity measurements and from the various methods used in SEC with different solvents, detectors and/or calibration and end-group analysis.

Table 3. k and a parameters in chloroform and 50/50 wt% 1,2-dichlorobenzene/phenol to calculate molar mass for different method of determination

Solvent	Method for molar mass determination	Range of M_n (g/mol)	k^a	a
50/50 1,2-dichlorobenzene/phenol	SEC in HFIP ^{b)}	1150 - 55550	7.1×10^{-4}	0.69
	End-group analysis without considering cyclics	1090 - 40400	6.0×10^{-4}	0.75
	End-group analysis considering cyclics	1070 - 15600	1.1×10^{-4}	0.98
Chloroform	SEC in HFIP	1150 - 55550	6.4×10^{-4}	0.67
	End-group analysis without considering cyclics	1090 - 40400	5.9×10^{-4}	0.71
	End-group analysis considering cyclics	1070 - 15600	1.1×10^{-4}	0.94

^{a)} k parameter with $[\eta]$ in dL/g ; ^{b)} PMMA standards

a and k values can be compared to those obtained by Liu et al. for PBS. They determined the MHS parameters in 50/50 phenol/tetrachloroethane with M_n values obtained by SEC measurements in chloroform with a polystyrene calibration (27,800 – 92,400 g/mol): $k = 1.706 \times 10^{-4}$ and $a = 0.79$ [30].

3.4 Correlation between reduced viscosity (η_{red}) and molar mass.

Indeed, Mark-Houwink-Sakurada parameters are largely used in order to calculate M_n from intrinsic viscosity measurements. However, it requires preparing and measuring the flow time of at least 4 polyester solutions with decreasing concentration. Generally for polyesters only the reduced solution viscosity, η_{red} is measured. On a practical point of view obtaining this data is much less time consuming since only one polyester solution with one concentration is prepared and analysed. With the reduced viscosity it is possible to determine M_n with the help of a linear empirical relationship. As an example, very helpful equations were proposed by Gantillon et al. for poly(ethylene terephthalate) (PET) [31].

In the same way, it is possible to propose relationships for PBS if we plot M_n versus η_{red} in the two solvents (Figure 6 and Figure 7).

$$M_n = 206.3 \times \eta_{red} - 3221 \quad (15)$$

In equation 16, η_{red} is measured in 50/50 1,2-dichlorobenzene/phenol and expressed in mL.g^{-1} , M_n in g.mol^{-1} . The concentration of the PBS solution is equal to 5 mg.mL^{-1} . This equation is valid for η_{red} values ranging from 20 to 200 mL/g .

$$M_n = 329.4 \times \eta_{red} - 4440 \quad (16)$$

In equation 17, η_{red} is measured in chloroform and expressed in mL.g^{-1} , M_n in g.mol^{-1} . The concentration of the PBS solution is equal to 5 mg.mL^{-1} . This equation is valid for η_{red} values ranging from 15 to 130 mL/g .

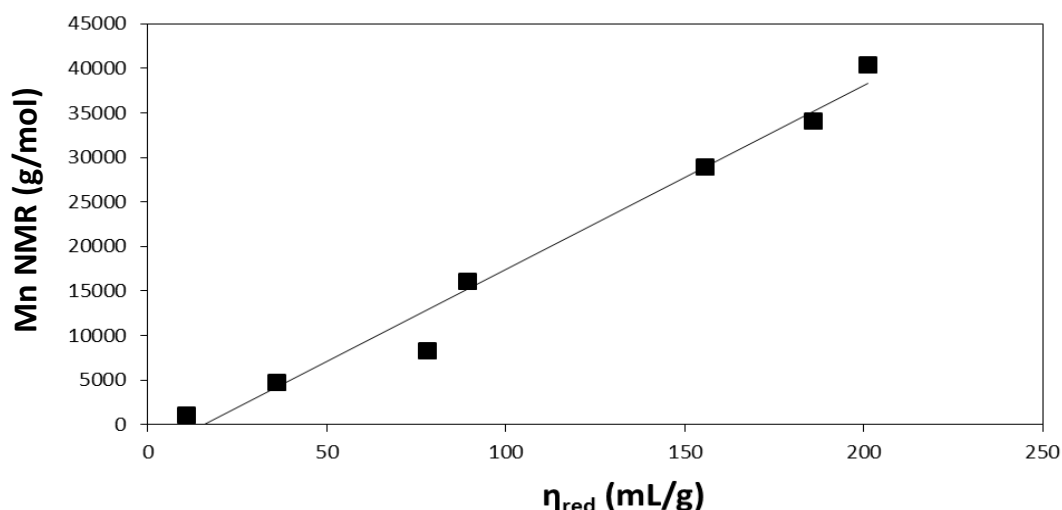


Figure 6. Number average molar mass versus reduced viscosity η_{red} measured for 5mg/mL PBS solutions in dichlorobenzene/phenol 50/50 at 25°C. Molar mass determined by ^1H NMR without correction of the cyclic oligomers.

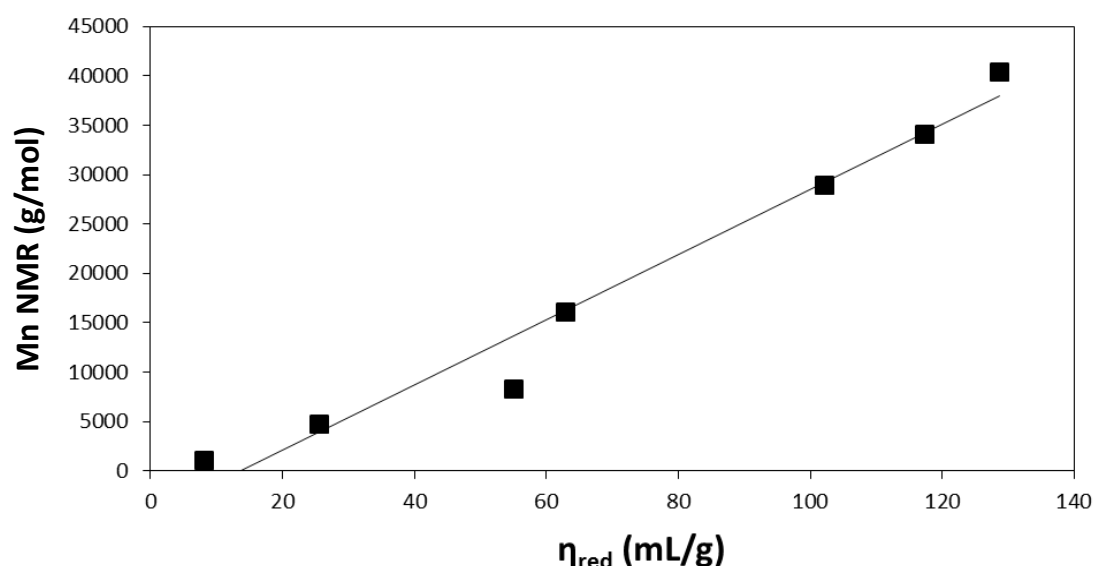


Figure 7. Number average molar mass versus reduced viscosity η_{red} measured for 5mg/mL PBS solutions in chloroform at 25°C. Molar mass determined by ^1H NMR without correction of the cyclic oligomers.

4. CONCLUSION

A series of PBS samples were synthesized with molar mass ranging from 1000 to 40000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. The characterization of the solution viscosity of these polymers has been performed in chloroform, a typical solvent of PBS and in a mixture of dichlorobenzene/phenol a classical solvent or semi-aromatic polyesters as PET. The molar mass of the polymers has been determined by different techniques. SEC in HFIP with a PMMA calibration is an easily available method but does not give the actual value of Mn. More reliable data have been determined with the help of ^1H NMR. In addition a correction was proposed to account for the presence of PBS cyclic oligomers with a number degree of polymerization, $\text{DP}_n = 4, 6, 8$ and 10. Finally, a set of Mark-Houwink-Sakurada parameters were determined and an empirical relationship proposed to calculate Mn from a simple measure of the reduced viscosity, η_{red} .

REFERENCES

1. Lourenço, A.V., *Recherches sur les composés polyatomiques*. Ann. Chim. Phys., 1863. **67**(3).
2. Flory, P.J., *Early accountants with condensation polymers* in *Principles of Polymer Chemistry* 1953, Cornell University Press. p. 688.
3. Carothers, W.H.; Arvin, G.A., *Studies on polymerization and ring formation II. Polyesters*. Journ. Am. Chem. Soc., 1929. **51**: p. 10.
4. Xu, J.; Guo, B.-H., *Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications Plastics from Bacteria*, Chen, G.G.-Q., Editor. 2010, Springer Berlin / Heidelberg. p. 347-388.
5. Ichikawa, Y.; Mizukoshi, T., *Bionolle (Polybutylenesuccinate)*, in *Synthetic Biodegradable Polymers*, Rieger, B., et al., Editors. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 285-313.
6. Papageorgiou, G.Z.; Achilias, D.S.; Bikiaris, D.N., *Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions*. Macromol. Chem. Phys., 2007. **208**(12): p. 1250-1264.
7. Chung, H.S.; Lee, J.W.; Kim, D.H.; Jun, J.N.; Lee, S.W., Polyester resin and a process for preparing the same, (Ire Chemical Ltd.) US6063895A
8. Imaizumi, M.; Kimura, H.; Fujihira, R.; Ichikawa, Y.; Suzuki, J.; Moteki, Y.; Fujimaki, T.; Takiyama, E., Aliphatic polyester resin and method for producing same (Showa Denko; Showa Highpolymer) US5714569 (A)
9. Aoshima, T.; Miki, Y.; Kumazawa, K.; Katou, S.; Uyeda, T.; Hoshino, T.; Shintani, N.; Yamagishi, K.; Isotani, A., Polyester Derived From Biomass Resources And Method For Production, (Mitsubishi Chem Corp) US2009171037(A1)
10. Han, Y.-K.; Um, J.W.; Im, S.S.; Kim, B.C., *Synthesis and characterization of high molecular weight branched PBA*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 2001. **39**(13): p. 2143-2150.
11. Singley, E.J.; Daniel, A.; Person, D.; Beckman, E.J., *Determination of Mark-Houwink parameters for poly(N-vinylformamide)*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 1997. **35**(12): p. 2533-2534.
12. Yin, N.; Zeng, Z.-X.; Xue, W.-L., *Intrinsic viscosity–number average molecular weight relationship for poly(1,4-butylene adipate) diol*. J. Appl. Polym. Sci., 2010. **117**(4): p. 1883-1887.
13. Zeng, Z.; Sun, L.; Xue, W.; Yin, N.; Zhu, W., *Relationship of intrinsic viscosity to molecular weight for poly (1, 4-butylene adipate)*. Polym. Test., 2010. **29**(1): p. 66-71.
14. Kasaai, M.R.; Arul, J.; Charlet, G., *Intrinsic viscosity–molecular weight relationship for chitosan*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. **38**(19): p. 2591-2598.
15. Yashiro, T.; Kricheldorf, H.R.; Huijser, S., *Syntheses of Polyesters from Succinic Anhydride and Various Diols Catalyzed by Metal Triflates*. Macromol. Chem. Phys., 2009. **210**(19): p. 1607-1616.
16. Lahcini, M.; Qayouh, H.; Yashiro, T.; Simon, P.; Kricheldorf, H.R., *Syntheses of Poly(butylene succinate) by Means of Non-Toxic Catalysts*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2010. **47**(6): p. 503-509.
17. Hiltunen, K.; Härkönen, M.; Seppälä, J.V.; Väänänen, T., *Synthesis and Characterization of Lactic Acid Based Telechelic Prepolymers*. Macromolecules, 1996. **29**(27): p. 8677-8682.
18. Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S., *Polymerization of l,l-Lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer*. Macromolecules, 1998. **31**(7): p. 2114-2122.

19. Kricheldorf, H.R.; Eggerstedt, S., *Macrocycles 2. Living macrocyclic polymerization of ϵ -caprolactone with 2,2-dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepane as initiator*. Macromol. Chem. Phys., 1998. **199**(2): p. 283-290.
20. Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A., *Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides Initiated by Lanthanum Isopropoxide, 1. General Aspects and Kinetics*. Macromol. Chem. Phys., 2002. **203**(5-6): p. 889-899.
21. Pasch, H.; Rode, K., *Use of matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for molar mass-sensitive detection in liquid chromatography of polymers*. Journal of Chromatography A, 1995. **699**(1-2): p. 21-29.
22. Montaudo, M.S., *MALDI for the estimation of viscosity parameters. A modified method which applies also to polycondensates*. Polymer, 2004. **45**(18): p. 6291-6298.
23. Jacquél, N.; Freyermouth, F.; Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Pascault, J.P.; Fuertes, P.; Saint-Loup, R., *Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 2011. **49**(24): p. 5301-5312.
24. Yuan, Y.; Johnson, F.; Cabasso, I., *Polybenzimidazole (PBI) molecular weight and Mark-Houwink equation*. J. Appl. Polym. Sci., 2009. **112**(6): p. 3436-3441.
25. Rao, M.V.R.M.; Yaseen, M., *Determination of intrinsic viscosity by single specific viscosity measurement*. J. Appl. Polym. Sci., 1986. **31**(8): p. 2501-2508.
26. Chee, K.K., *A critical evaluation of the single-point determination of intrinsic viscosity*. J. Appl. Polym. Sci., 1987. **34**(3): p. 891-899.
27. Zhao, J.B.; Li, K.Y.; Yang, W.T., *Chain extension of polybutylene adipate and polybutylene succinate with adipoyl- and terephthaloyl-biscaprolactamate*. J. Appl. Polym. Sci., 2007. **106**(1): p. 590-598.
28. Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K.M.; Bikiaris, D.N., *Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate): Comparative study*. Thermochim. Acta, 2005. **435**(2): p. 142-150.
29. Bikiaris, D.N.; Achilias, D.S., *Synthesis of poly(alkylene succinate) biodegradable polyesters, Part II: Mathematical modelling of the polycondensation reaction*. Polymer, 2008. **49**(17): p. 3677-3685.
30. Liu, X.-h.; Huang, G.-b.; Wang, S.-p., *Synthesis of high molecule weight poly(butylene succinate) and relationship of molecule weight with intrinsic viscosity*. China Plastics Industry, 2008. **36**(11): p. 14-16.
31. Gantillon, B.; Spitz, R.; McKenna, T.F., *The Solid State Postcondensation of PET, 2*. Macromol. Mater. Eng., 2004. **289**(1): p. 106-112.

Annexe 3

Sélection des charges utilisées

Afin d'étudier l'influence de l'incorporation de charges sur les propriétés du PBS, deux types de charges ont été utilisés : des carbonates de calcium et des talcs. Une étude préliminaire a été réalisée à deux taux de charges différents (15 et 30% massiques) dans le PBS afin de sélectionner un carbonate de calcium et un talc parmi des grades préconisés pour les polyesters.

1. Carbonate de calcium

Parmi les carbonates de calcium, deux grades différents recommandés pour les polyesters ont été testés : le Millicarb® OG et l'Hydrocarb® 75T-OG. Les propriétés physiques de ces carbonates sont présentées dans le Tableau 1. L'Hydrocarb est présenté comme étant parfaitement hydrophobe, ce qui peut constituer un avantage dans le cadre de la limitation de la dégradation hydrolytique du PBS.

Tableau 1 Propriétés physiques des carbonates de calcium

	Millicarb® OG	Hydrocarb® 75T - OG
Blancheur CIE L*, a*, b*	96,5/0,5/3,2	97,5/0,3/2,2
Diamètre médian des particules D50 (µm)	3 (Malvern Mastersizer 2000)	1,6 (Sedigraph)
Surface spécifique B.E.T. (m²/g)	/	5,5
Taux d'humidité (ISO 787/2) (%)	0,2	0,3
pH (ISO 787/9)	9	9

Les mélanges ont été mis en œuvre sur la mini-extrudeuse à 130°C, à une vitesse de vis de 100 rpm pendant 10 minutes sous azote. Le PBS et les carbonates ont été séchés au préalable à 80°C sous vide pendant une nuit. Deux taux de charges ont été testés dans le but d'améliorer le module d'Young du PBS, 15 et 30% massiques.

Les propriétés mécaniques des mélanges PBS/CaCO₃ ont été mesurées en traction uniaxiale. Le profil des courbes obtenues pour chaque mélange est présenté sur la Figure 1 et les valeurs ont été récapitulées dans le Tableau 2. Concernant le module d'Young, les deux carbonates ont des effets similaires dans la mesure où l'incorporation de 15 et 30% de chacun des carbonates permet d'augmenter le module de 25 et 50% respectivement. Dans le cas du carbonate Hydrocarb,

l'allongement à la rupture reste important (> 300%) même pour un ajout de 30%. Concernant le carbonate Millicarb, un bon allongement est conservé par incorporation de 15% massique mais complètement détérioré à 30%.

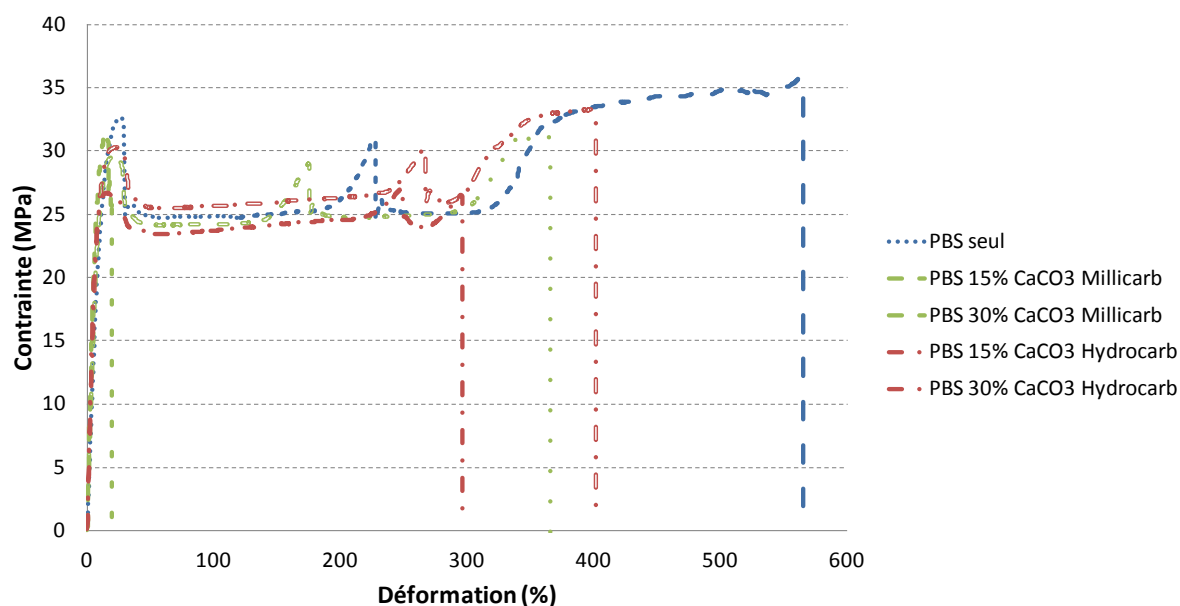


Figure 1 Profil des courbes de traction du PBS chargé avec les carbonates à 15 et 30 % massiques

Tableau 2 Propriétés en traction du PBS chargé avec les carbonates à 15 et 30 % massiques

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	300	34	38	550
PBS 15% CaCO ₃ Millicarb	370	30	31	390
PBS 30% CaCO ₃ Millicarb	450	31	31	17
PBS 15% CaCO ₃ Hydrocarb	380	30	32	390
PBS 30% CaCO ₃ Hydrocarb	430	27	28	300

La Figure 2 présente les courbes obtenues en DMA. Ces analyses thermomécaniques ont permis de confirmer le caractère similaire des deux carbonates de calcium au niveau de l'augmentation du module élastique G' . L'incorporation de carbonate de calcium ne modifie pas la température de transition mécanique T_{α} , quel que soit le carbonate et le taux utilisés.

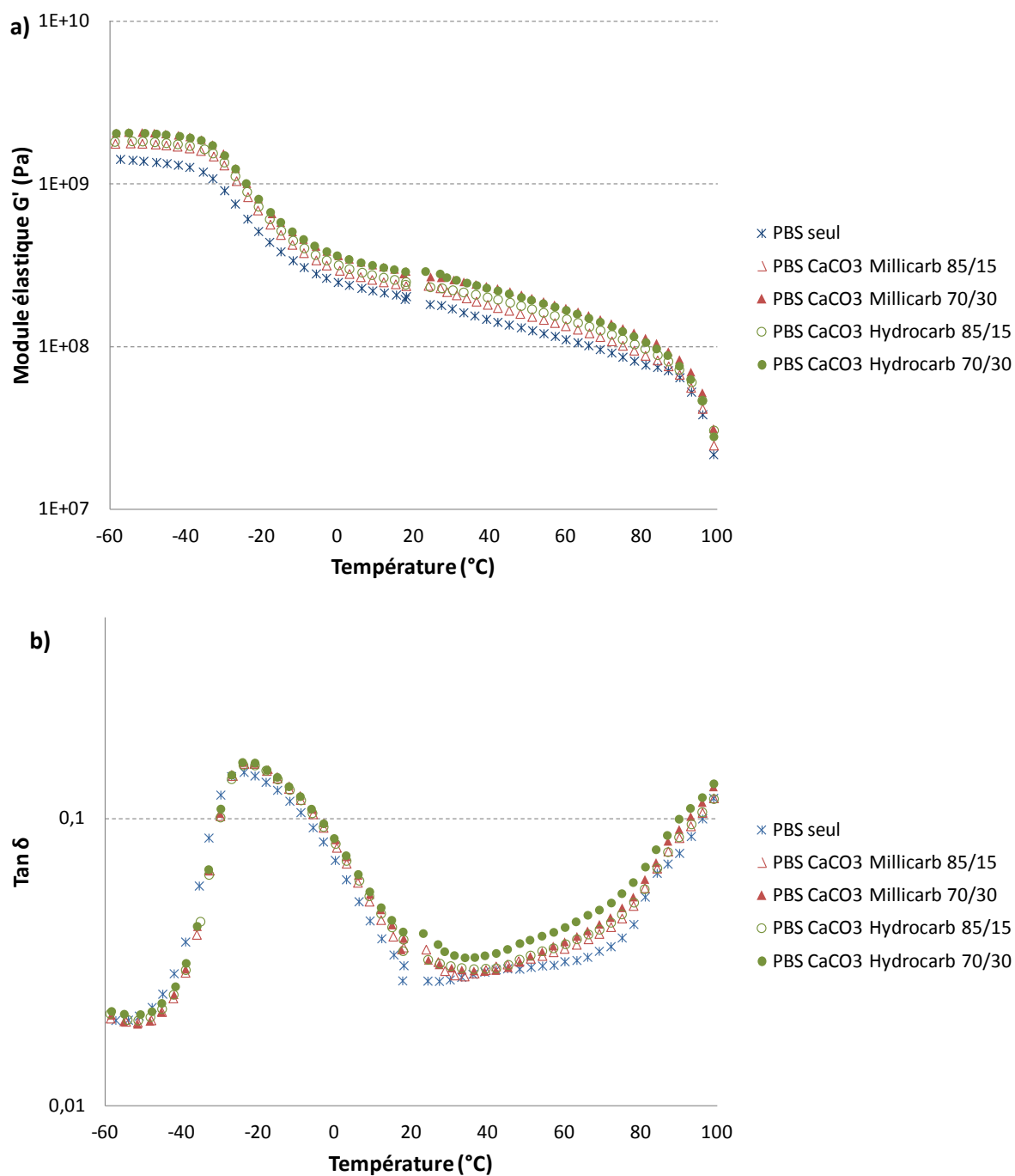


Figure 2 Courbes DMA du PBS chargé avec les carbonates à 15 et 30 % massiques

Suite aux propriétés mesurées, le carbonate de calcium Hydrocarb 75T a été sélectionné pour réaliser la suite de l'étude sur les mélanges avec charges qui constitue le Chapitre 4 de la thèse.

2. Talc

Trois talcs différents ont été testés dans le cadre de cette étude préliminaire : le Luzenac A3, le Luzenac HAR® T84 et le Steamic 00S F. Le Tableau 3 récapitule les principales propriétés physiques des talcs. Le talc Luzenac A3 est le talc le plus fin, et possède une forme sphérique, contrairement au talc Luzenac HAR T84 présenté comme étant très lamellaire. Cette caractéristique pourrait être intéressante pour la suite de l'étude car le caractère lamellaire peut entraîner une diminution de la perméabilité du matériau final et par conséquent limiter l'hydrolyse. C'est également le talc Luzenac HAR T84 qui possède la surface spécifique la plus importante.

Tableau 3 Propriétés physiques des talcs

	Luzenac A3	Luzenac HAR® T84	Steamic® 00S F
Blancheur CIE L*, a*, b*	98,0/0,0/0,6	91,0/-0,2/0,0	95,4/-0,2/0,2
Diamètre médian des particules D50 (µm) (Sedigraph)	1,1	2,0	2,0
Surface spécifique B.E.T. (m²/g)	14,5	19,5	8,0
Taux d'humidité (ISO 787/2) (%)	≤ 0,4	< 0,8	< 0,5

Les mélanges ont également été mis en œuvre sur la mini-extrudeuse à 130°C, à une vitesse de vis de 100 rpm pendant 10 minutes sous azote. Le PBS et les talcs ont été séchés au préalable à 80°C sous vide pendant une nuit. Deux taux de charges ont été testés dans le but d'améliorer le module d'Young du PBS, 15 et 30% massiques.

Des mesures en traction uniaxiale ont permis de révéler les propriétés mécaniques des mélanges à base de talc. Les résultats sont représentés sur la Figure 3 et récapitulés dans le Tableau 4. On peut voir nettement que, quel que soit le talc utilisé, l'allongement à la rupture est significativement diminué par l'ajout de 15 et 30% massiques de talc. Le module d'Young, quant à lui, est significativement augmenté, entre 60 et 75% et entre 106 et 139% par l'ajout de 15 et 30% massiques de talc respectivement. Le talc Luzenac HAR T84 est celui qui permet d'améliorer de façon la plus importante le module d'Young, mais aussi celui qui diminue le plus l'allongement à la rupture.

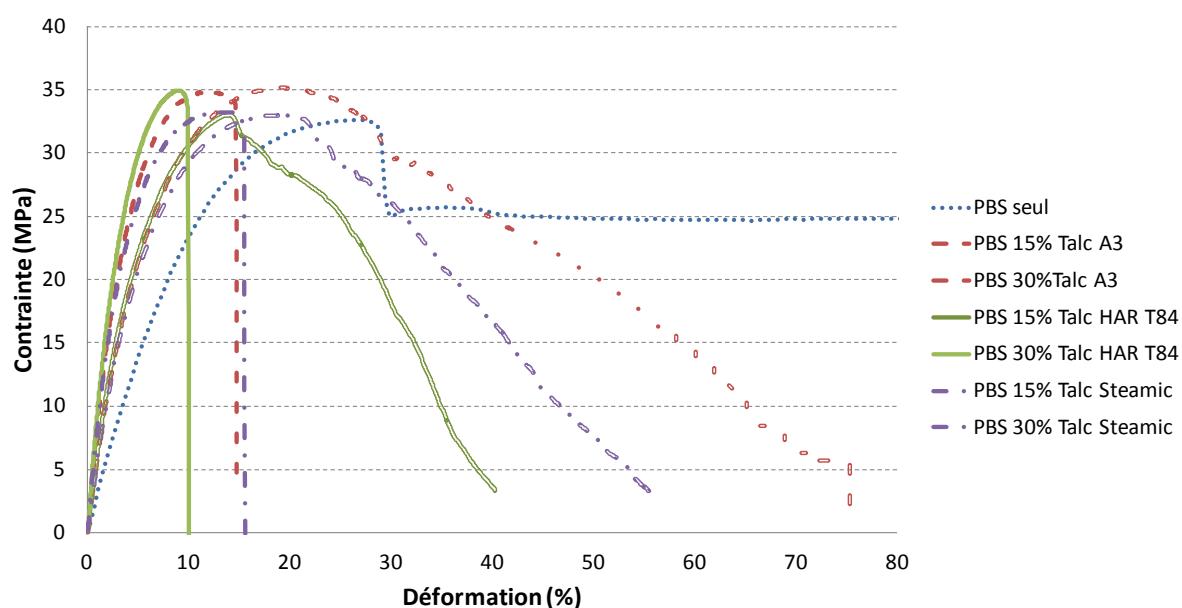


Figure 3 Profil des courbes de traction du PBS chargé avec les talcs à 15 et 30 % massiques

Tableau 4 Propriétés en traction du PBS chargé avec les talcs à 15 et 30 % massiques

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	300	34	38	550
PBS 15% Talc A3	510	35	33	25
PBS 30% Talc A3	680	34	33	15
PBS 15% Talc HAR T84	530	33	33	14
PBS 30% Talc HAR T84	730	34	32	10
PBS 15% Talc Steamic	480	33	33	19
PBS 30% Talc Steamic	630	33	33	15

Des analyses thermomécaniques, présentées sur la Figure 4, ont été réalisées en DMA. Ces analyses ont permis de confirmer le caractère renforçant des talcs, mis en évidence par une augmentation importante du module élastique G' . Le talc le plus renforçant est le Luzenac HAR T84, comme cela avait été montré par les mesures en traction. L'incorporation de talc ne modifie pas la température de transition mécanique T_{α} , quel que soit le talc et le taux utilisés.

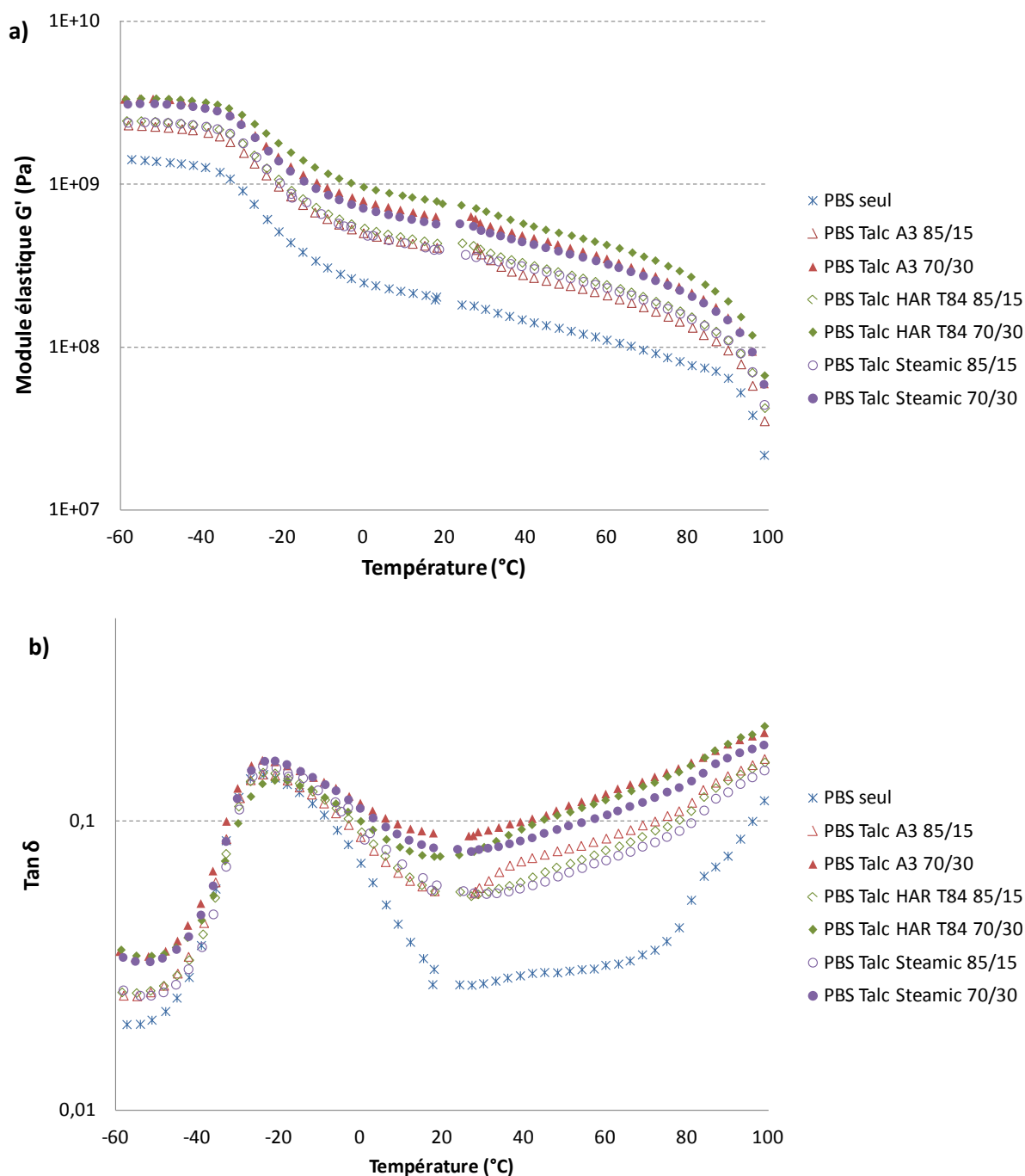


Figure 4 Courbes DMA du PBS chargé avec les talcs à 15 et 30 % massiques

Les différentes mesures effectuées ont permis de mettre en évidence le caractère renforçant du talc Luzenac HAR T84, qui a été sélectionné pour la suite de l'étude présentée dans le chapitre 4. Le caractère très lamellaire de ce talc devrait jouer un rôle dans la limitation de la dégradation hydrolytique du PBS qui apparaît intéressante.

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : FREYERMOUTH

DATE de SOUTENANCE : 13 Janvier 2013

Prénoms : Floriane, Michelle, Madeleine

TITRE : Etude et modification des propriétés du poly(butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2014ISAL0009

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux polymères

RESUME :

Dans le contexte de développement durable actuel, les matériaux biosourcés et biodégradables commencent à prendre une place importante d'un point de vue économique et écologique. L'objectif de remplacer les polyoléfines utilisées actuellement dans des domaines clés tels que l'emballage et l'automobile est cependant difficile car les matériaux « verts » sont rarement aussi performants. Ils présentent en général des lacunes au niveau de leurs propriétés mécaniques et sont sensibles à des dégradations qui limitent leur durée de vie. Le poly(butylène succinate) est un polyester connu depuis longtemps mais qui regagne de l'intérêt grâce à son potentiel biosourcé et biodégradable ainsi que ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfines. Néanmoins, sa rigidité est encore trop faible et sa sensibilité importante à l'hydrolyse limite son utilisation dans le temps, même dans des conditions standards de température et d'humidité.

Des améliorations de la stabilité du PBS sont possibles et plusieurs solutions ont été envisagées. L'intérêt s'est porté sur la modification de la balance hydrophile/hydrophobe du PBS par l'ajout d'un comonomère ramifié très hydrophobe, le Pripol 1009 ou possédant un cycle aromatique, l'acide téréphtalique. L'addition de charges dans le matériau peut également s'avérer efficace pour neutraliser les fins de chaînes acide catalysant la dégradation, en utilisant du carbonate de calcium, ou pour limiter la perméabilité du matériau, par incorporation de talc.

Dans l'optique de moduler les propriétés mécaniques du PBS, la voie de modification la plus fructueuse est le mélange, par incorporation de charges minérales, comme le carbonate de calcium ou le talc, ou par mélange avec d'autres polyesters possédant une rigidité plus importante, tels que le poly(acide lactique) ou le poly(butylène téréphtalate). Les mélanges doivent présenter une bonne compatibilité et être mis en œuvre à des températures convenables pour limiter la dégradation hydrolytique du PBS et conserver la ductilité du matériau final, comme c'est le cas des mélanges PBS/PLA.

Des combinaisons ont également été envisagées entre les différentes solutions efficaces pour améliorer à la fois les propriétés mécaniques et la stabilité face à l'hydrolyse chimique.

MOTS-CLES : Poly(butylène succinate), biosourcé, dégradation hydrolytique, copolymères, blocage de fins de chaînes, mélanges par incorporation de charges, mélanges de polyesters.

Laboratoire (s) de recherche : IMP@INSA-Lyon

Directeurs de thèse: FENOUILLOT Françoise – ROUSSEAU Alain

Président de jury : Pr CAMINO

Composition du jury :

M. Giovanni CAMINO – Professeur, Ecole Polytechnique de Turin

Rapporteur

M. Luc AVEROUS – Professeur, Université de Strasbourg

Rapporteur

Mme Françoise FENOUILLOT – Maître de conférences, INSA Lyon

Directrice de thèse

M. Alain ROUSSEAU – Ingénieur de recherche, INSA Lyon

Co-directeur de thèse

Mme Aude CHARBONNEAUX – Ingénieur, Albéa

Invitée